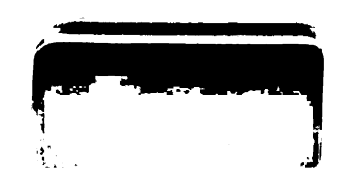








Dr Ernst Mach

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig

H F Jutte, Leipzig

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN
T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

VIERZIGSTER BAND

MIT EINEM BILDNIS VON ERNST MACH IN HELIOGRAVURE
UND 170 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1902



Dr Ernst Mach

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN,
T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

VIERZIGSTER BAND

MIT EINEM BILDNIS VON ERNST MACH IN HELIOGRAVÜRE
UND 159 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1902

Inhalt des vierzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 12. März 1902.

Referate.



Bücherschau.

Heft 2.

Ausgegeben am 25. März 1902.

Bücherschau.



Heft 3.

Ausgegeben am 29. März 1902.

Seite

Referate.

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben am 15. April 1902.



Referate.



Heft 5.

Ausgegeben am 13. Mai 1902.

Referate.

Heft 6.

Ausgegeben am 20. Mai 1902.

Referate.



Bücherschau.

Über die chemische Dynamik des Nickelkohlenoxyds.

Von

Alwin Mittasch.

(Mit 20 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung.

Unter den mannigfachen Formen chemischer Vorgänge findet sich verhältnismässig selten der Fall, dass ein Gas auf einen festen Körper unter Bildung eines zweiten Gases reagiert. Die dynamischen Beziehungen, die für eine solche Reaktion gelten, sind im wesentlichen bereits theoretisch entwickelt[1]), ohne dass jedoch bisher ein experimenteller Beleg hierfür erbracht worden wäre. Durch Herrn Professor Ostwald veranlasst, habe ich eine Reaktion genannter Art untersucht: die Bildung (und die Zersetzung) von Nickelkohlenoxyd $Ni(CO)_4$.

Zunächst sei in Kürze einiges gesagt über die hervorstechenden Eigenschaften der in mehr als einer Beziehung eigenartigen Verbindung, insbesondere über diejenigen Eigenschaften, welche von wesentlicher Bedeutung sind für die vorliegende Untersuchung.

Das Nickelkohlenoxyd, zuerst von Mond, Langer und Quincke[2]) dargestellt, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine wasserhelle Flüssigkeit, die man erhält, wenn man bei Zimmertemperatur reines Kohlen-

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2², 504. — Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie 349.

[2]) Journ. Chem. Soc. 57, 749 ff. (1890).

oxyd über feinverteiltes Nickel leitet und das Gasgemisch durch eine auf —15° bis —20° abgekühlte Vorlage schickt[1]). Die Bildung erfolgt unter deutlicher Wärmeentwickelung[2]). Der Erstarrungspunkt der Flüssigkeit liegt bei —25°, der Siedepunkt ist nach Mond 43° (unter einem Luftdruck von 751 mm), nach Berthelot[3]) 46°. Die Flüssigkeit besitzt bei 17° das spezifische Gewicht 1·3185[4]), hat einen hohen mittleren Ausdehnungskoëffizienten und zeigt starke Refraktion und Dispersion[5]), sowie bedeutende magnetische Rotation[6]). $Ni(CO)_4$ löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Chloroform und Kohlenwasserstoffen, sowie in ammoniakalischer Kupferlösung; es besitzt einen unangenehmen Geruch, äussert starke Giftwirkung[7]), brennt mit hellleuchtender Flamme und ist sehr leicht oxydierbar. Die Oxydation wird schon durch den Luftsauerstoff bewirkt und erfolgt entweder allmählich, unter Bildung weisslicher, bei Wasserzutritt apfelgrüner Niederschläge[8]), oder sie findet statt in der Form einer explosionsartigen Verpuffung mit Hinterlassung einer grauen flockigen oder schwammigen Masse[9]).

---

[1]) Näheres über die Art der Darstellung findet sich bei Mond a. a. O. Über die Gewinnung und Anwendung von $Ni(CO)_4$ im technischen Betriebe siehe L. Mond, Chem. News 6, 108—110. — Chemiker-Zeitung 1895, 2126. — Berg- und Hüttenmännische Zeitung **59**, 346. — Zeitschr. f. Elektrotechnik 1896, 459. Eine eigenartige Darstellungsweise — aus Nickelchlorür oder -bromür durch Oxalester und Natrium — giebt an Frey, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2515—2519 (1895).

[2]) Vergl. L. Th. Reicher, De Verbrandingswarmte van Nikkelkooloxyde; erschienen in den „Werken von het Genootschap ter bevordering der natuur-, genees- en heelkunde". 2. Serie, Deel 2. S. 296. Amsterdam 1896.

[3]) Compt. rend. **112**, 1343 (1891). — Ann. Chim. Phys. (4) **26**, 561 (1892).

[4]) Mond, a. a. O.

[5]) L. Mond und Raff. Nasini, Atti di Rend. Accad. Lincei Roma **7**, **411** (1891). — Diese Zeitschr. **8**, 150 (1891). — Nasini und F. Anderlini, Atti di Rend. Accad. Lincei **10**, 49 (1894). — Gladstone, Phil. Mag. **35**, 204 (1893).

[6]) Wachsmuth, Wied. Ann. **44**, 877 (1891). — Mond, Chem. Centralblatt **2**, 1062 (1892). — Apt, Über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Nickeltetrakarbonyls: Schriften des naturwiss. Vereins für Schleswig-Holstein, **11**, Heft 2 (1898).

[7]) Mond, Chem. Centralblatt a. a. O. — Mac Kendrick und Snodgras, Brit. med. Journ. 1891, 1217. (Zu der Angabe von Mond, dass die Giftwirkung lediglich die des Kohlenoxyds sei, bemerke ich, dass ich neben dieser in mehreren Fällen noch eine starke spezifische Wirkung auf die Atmungsorgane beobachtet habe.)

[8]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (6) **26**, 570 (1892). — Compt. rend. **113**, 679 (1892). $C_2O_3.Ni_2.10H_2O$ wird als Formel für einen Niederschlag angegeben. — Lenher und Loos, Amer. Chem. Journ. **22**, 114. (Über Zersetzung in Lösung. Die Analyse eines grünen Niederschlages ergab $Ni(CO)_4\,2Ni(OH)_2.4H_2O$).

[9]) Reicher und Jorissen, Maandblatt vor Natuurwetenschappen **1894**, Nr. 1

Den Dampfdruck des Nickelkohlenoxyds habe ich gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Bodenstein nach der dynamischen Methode[1]) für einige Temperaturen bestimmt; es wurden folgende Werte erhalten:

Temperatur	Dampfdruck
2·05° = ϑ_0	133·1 mm
7·56	170·5
15·27	238·2
20·20	294·3
24·26	349·7
29·52	444·2
34·29	532·6
39·97	647·2

Die Dampfdichte ist nach Bestimmungen von Mond, Langer und Quincke normal; dieselben fanden bei 50° nach dem Verfahren von V. Meyer den Wert 6·01 (bezogen auf Luft), während sich aus dem Verbindungsgewicht 5·9 berechnet[2]).

Die thermische Ausdehnung — bezw. Druckzunahme bei konstantem Volum —, die ich in zwei Fällen an dem ungesättigten Dampfe in einem reinen Glasgefäss zwischen 1° und 50° beobachtet habe, ist die eines regulären Gases, wie folgende Zahlen zeigen:

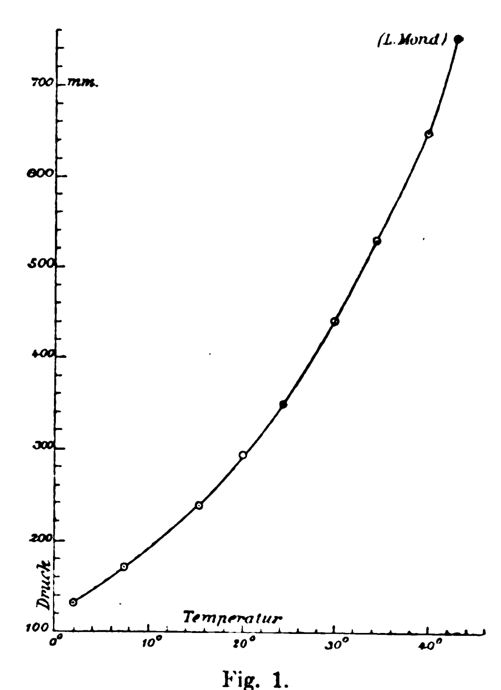


Fig. 1.
Dampfdruck des Nickelkohlenoxyds.

(Explosion von $Ni(CO)_4$ – O-Gemengen bei verschiedenen Drucken). — Berthelot (Compt. rend. **112**, a. a. O.) führt Schütteln des trockenen Dampfes mit Luft als Veranlassung zur Explosion an; ich habe Selbstentzündung mit Verpuffung gelegentlich auch bemerkt beim Umgiessen und Filtrieren, wenn vorherige Abkühlung versäumt wurde. Vergl. Wartha, Chemiker-Zeitung **15**, 915 (1891).

[1]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch 135.

[2]) Journ. Chem. Soc. **57**, 749 f. (1890). Nach Mond und Nasini (a. a. O.) verhält sich $Ni(CO)_4$ auch in Benzollösung regulär; aus der Gefrierpunktserniedrigung ergab sich das Normal-(Molekular-)gewicht 176·5 (Verbindungsgewicht = 170·7).

I. $Ni(CO)_4$-Dampf, eingefüllt bei 1·2° zu einem Druck von 102·2 mm.

Temperatur (ϑ)	Druck, beobachtet (p)	Druck, berechnet (p')
1·2° = ϑ_0	102·2 mm = p_0	—
5·8	103·2	103·9
9·4	105·5	105·3
12·7	107·0	106·5
17·3	108·5	108·7
23·0	110·0	110·3
27·5	112·7	112·5
30·7	113·5	113·7
35·1	115·0	114·7

Die Berechnung von p' erfolgte nach dem Ausdrucke:

$$p' = p_0 \left(\frac{273 + \vartheta}{273 + \vartheta_0}\right)^{1)}.$$

Der Druck des gesättigten Dampfes beträgt bei 1·2° gegen 130 mm.

II. $Ni(CO)_4$-Dampf, eingefüllt bei 22·2° zu einem Druck von 244·8 mm.

ϑ	p	p'	Zersetzung
22·2° = ϑ_0	244·8 mm = p_0	—	
24·8	246·5	246·9	
28·5	250·0	250·0	
32·5	253·4	253·4	
35·8	255·8	256·1	
39·0	258·7	258·7	
42·5	261·6	261·7	
45·2	264·0	263·9	
49·3	266·8	267·2	
52·3	270·1	269·8	
62·0	281·0	277·8	0·38%
66	286	281	
69	291	284	0·8
74	295	288	
79	302	292	1·1
85	314	297	
90	325	301	2·6
94	338	304	
98	361	308	5·8

Der Druck des gesättigten Dampfes beträgt bei 22·2° gegen 320 mm.

In dem zweiten Beispiele beginnt bei ungefähr 60° eine Abweichung, insofern als der beobachtete Druck den berechneten übertrifft. Diese Erscheinung, im Verein mit dem parallelgehenden Auftreten eines schwärzlichen Anflugs innerhalb des Gefässes, weist hin auf eine —

---

[1]) Der thermische Ausdehnungskoëffizient des Kohlenoxyds beträgt nach Regnault 0·0036678; siehe Landolt-Börnstein, Tabellen. 110.

vorher unmerkliche — fortschreitende Zersetzung[1]), deren (leicht zu berechnender) Betrag in der letzten Spalte angegeben ist.

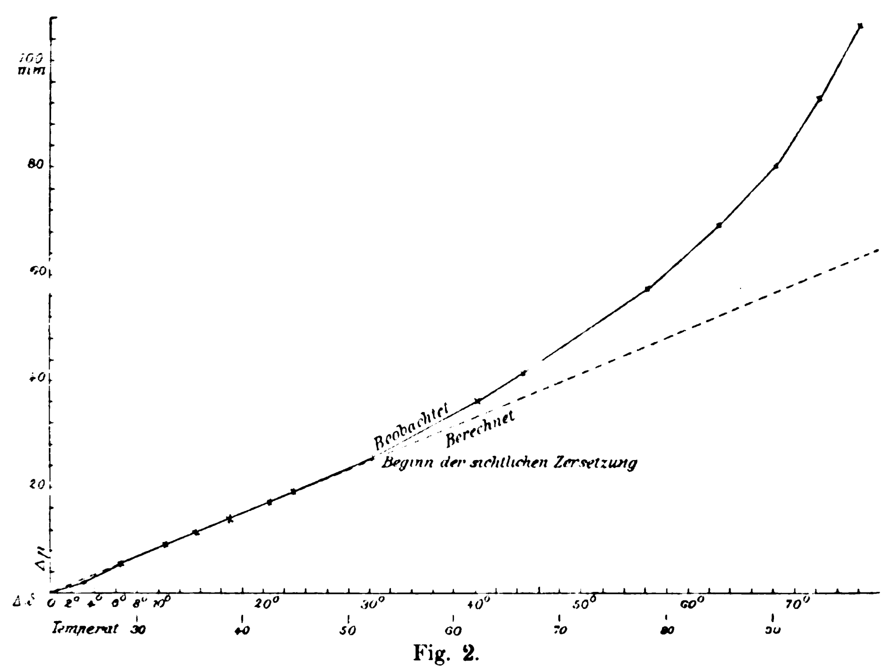


Fig. 2.
Thermische Ausdehnung des Nickelkohlenoxyddampfes.

Der niedrige Siedepunkt der Flüssigkeit und das reguläre Verhalten des ungesättigten Dampfes erlauben es, schon bei verhältnismässig niederen Temperaturen das Nickelkohlenoxyd im Gaszustande zu untersuchen und die Methoden der Gaskinetik darauf anzuwenden[2]).

Reversible und irreversible Zersetzung des Nickelkohlenoxyds.

Die Entdecker des Nickelkarbonyls geben an[3]), dass die günstigste Bildungstemperatur für $Ni(CO)_4$ bei 30° liege. Bei höherer Temperatur zersetze sich der Karbonyldampf unter Abscheidung eines Nickelspiegels an der Gefässwand, gemäss der Reaktionsgleichung:

$$Ni(CO)_4 = Ni + 4\,CO.$$

[1]) Näheres siehe weiter unten.

[2]) Hierüber siehe van't Hoff, Études de dynamique chimique 1884. — van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik 1895. — Bodenstein, Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. Habilitationsschrift 1899.

[3]) Journ. Chem. Soc. a. a. O.

Bei ungefähr 180° sei die Zersetzung eine vollständige. Zugleich scheide sich bei hoher Temperatur, infolge einer (katalytischen) Einwirkung des Nickels auf das Kohlenoxyd, etwas Kohle ab, nach der Formel: $2\,CO = C + CO_2$[1]).
Unterhalb 180° haben die genannten Autoren das Nickel annähernd frei von Kohle gefunden.

An anderer Stelle[2]) führen Mond und Nasini an, dass die Zersetzung bereits bei 36° beginne.

Nach Berthelot[3]) ist die Verbindung — natürlich unter Luftabschluss — bei Zimmertemperatur beständig; einen Monat lang über Quecksilber aufbewahrter Nickelkarbonyldampf (26 Volumprozente $Ni(CO)_4$ gemischt mit 74% N) hatte keine Zersetzung gezeigt. Bei höherer Temperatur (über 60—70°) erfolgen nach Berthelot zwei Reaktionen nebeneinander:

I. $Ni(CO)_4 = Ni + 4\,CO$ (umkehrbar)

II. $Ni(CO)_4 = Ni + 2\,C + 2\,CO_2$ (nicht umkehrbar).

Reaktion I ist endothermisch, II exothermisch.

Bei raschem Erhitzen und bei explosivem Anstoss (z. B. durch Knallquecksilber) überwiegt nach Berthelot Reaktion II, die in der Form einer schwachen Explosion als „innere Verbrennung" vor sich geht. Jedoch auch bei langsamer Erwärmung muss, wie Berthelot meint, sich ein Teil in dieser Weise zersetzen, um die Wärme zu liefern, die zur Spaltung eines anderen Teiles nach Gleichung I erforderlich ist — wie man sieht, eine Anwendung des „principe du travail maximum"[4]).

Ich habe bei meinen Versuchen, die sich mit wenig Ausnahmen unterhalb 100° gehalten haben, und bei denen im allgemeinen nur langsame Erwärmung stattfand, keinen Zerfall nach Gleichung II beobachtet:

1. Selbst nach wochenlangem Verweilen des Gasgemisches im Zersetzungsgefäss — darunter acht Tage bei 90° — war keine Kohlensäure nachweisbar[5]).

---

[1]) Über diese Reaktion siehe Boudouard, Compt. rend. **128**, 307. 822. 1522 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **8**, 150 (1891).

[3]) Compt. rend. **112**, 1343 (1897). — Ann. Chim. Phys. (6) **26**, 561 (1892).

[4]) „En effet, on ne comprendrait guère comment un corps, qui peut être formé vers 30°, par synthèse directe, avec dégagement de chaleur, pourrait régénérer ses composants, oxyde de carbone et nickel dans leur état primitif, quelques degrés plus haut, par une décomposition exothermique." Ann. Chim. Phys. (6) **26**, 562.

[5]) Berthelot selbst beschreibt in einer neueren Notiz (Ann. Chim. Phys. (7) **22**, 304 (1901) einen Versuch, wo sich in einem Gefäss von 35 ccm, das mit CO



2. Der entstandene Nickelüberzug löste sich glatt in verdünnter Salzsäure, ohne Hinterlassung von Kohle.

3. In Fällen, wo die Zersetzung eine vollständige war, wurde eine Drucksteigerung auf das Vierfache beobachtet, wie sie Gleichung I entspricht; die Bildung von Kohlendioxyd müsste eine Abnahme des Zersetzungsdruckes zur Folge haben[1]).

Dass es sich bei der Zersetzung von $Ni(CO)_4$ thatsächlich um einen reversiblen Vorgang handelt, lässt sich in anschaulicher Weise durch einen einfachen Versuch zeigen, den ich, angeregt durch Herrn Professor Ostwald, folgendermassen angestellt habe: In Glasröhren von gegen 2·5 cm Durchmesser und 30 cm Länge, durch welche Nickelkohlenoxyddampf im Kohlenoxydstrom geleitet wurde, erzeugte ich mit kleiner Flamme an einer Stelle einen schwachen schwärzlichen Anflug von Nickel. Darauf wurde das Rohr mit CO gefüllt und beiderseitig zugeschmolzen. Bei gewöhnlicher Temperatur verschwand der Anflug allmählich, je nach Umständen im Verlauf eines Tages oder auch längerer Zeit, um bei (vorsichtiger) Erwärmung an beliebiger Stelle wieder aufzutreten. Stärkere Erhitzung musste natürlich vermieden werden, um die Abscheidung von Kohle zu verhindern, wodurch der Vorgang irreversibel würde[2]). Zugleich zeigte es sich, dass in manchen Röhren, die scheinbar in ganz gleicher Weise behandelt worden waren, der Nickelspiegel bestehen blieb (noch nach Jahresfrist): ein erster Hinweis auf die bei den späteren quantitativen Versuchen öfters in unerwünschter Weise auftretende Erscheinung, dass die Bildung (bezw. die umkehrbare Zersetzung) von $Ni(CO)_4$ ausserordentlich leicht gehemmt oder gehindert wird durch die Anwesenheit von Spuren gewisser fremder Stoffe.

Sind solche störende Einflüsse nicht vorhanden, so muss sich bei mittleren Temperaturen, wo sowohl Bildung wie Zer-

---

und Ni gefüllt war, in einigen Stunden bei Erhitzung auf 550° nur 1 ccm CO_2 gebildet hatte.

[1]) Aus der beobachteten Drucksteigerung wurde beispielsweise berechnet eine Zersetzung von 99·8, bezw. 100·3 und 100·5%. Dass übrigens bei raschem Erhitzen abweichende Verhältnisse sich bemerkbar machen können, soll hiermit nicht in Abrede gestellt werden. Auch nach Angabe der Entdecker (Journ. Chem. Soc. a. a. O.) tritt bei plötzlicher Erwärmung des Nickelkohlenoxyddampfes oberhalb 60° eine Explosion auf.

[2]) Vergl. Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie 627. — Über die Destillation des Nickels nach Stellen höherer Temperatur siehe auch Krüss und Schmidt, Zeitschr. f. anorg. Chemie 2, 235 ff.



setzung stattfindet, unter festgelegten Bedingungen ein bestimmter Gleichgewichtszustand einstellen können zwischen Nickelmetall, Kohlenoxyd und gasförmigem Nickelkohlenoxyd: ein heterogenes Gleichgewicht mit zwei Bestandteilen (*Ni* und *CO*), also zweiter Ordnung. Da zwei Phasen vorliegen, bleiben nach der Phasenregel zwei Freiheiten bestehen: Druck und Temperatur[1]).

Die Einwirkung von Druck (Gaskonzentration) und Temperatur auf das Gleichgewicht lässt sich theoretisch leicht vorhersagen aus dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichts[2]), wonach Druckzunahme das System mit kleinerem Volum, steigende Temperatur das unter Wärmeabsorption gebildete System begünstigt. Aus der Volumvergrösserung, die mit der Zersetzung von $Ni(CO)_4$ verbunden ist, folgt, dass mit wachsendem Druck sich das Gleichgewicht zu gunsten der Bildungsreaktion verschiebt, und ebenso lässt sich aus der bedeutenden Verbindungswärme des Nickelkohlenoxyds — nach Reicher[3]) 59·5 Cal. = 248·9 Kilojoule[4]) (kj) — schliessen, dass, wie ja schon den Beobachtungen von Mond und Berthelot zu entnehmen ist, steigende Temperatur Zunahme der Zersetzung bewirkt.

Das Ziel meiner Arbeit ging dahin:

a. das Gleichgewicht zwischen Nickel, Kohlenoxyd und gasförmigem Nickelkohlenoxyd zu untersuchen[5]),

b. Beobachtungen anzustellen über die Geschwindigkeit, mit welcher Bildung wie Zersetzung von $Ni(CO)_4$ stattfindet.

Es folgen demnach aufeinander ein statischer und ein kinetischer Teil, denen aber ein methodischer Teil vorauszuschicken ist.

---

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, 296 ff. Würde $Ni(CO)_4$ noch als flüssige Phase vorhanden sein, so wäre über eine Freiheit verfügt, und bei jeder Temperatur wäre nur ein bestimmtes System beständig; dieses Gleichgewicht habe ich nicht untersucht.

[2]) van't Hoff, Lois de l'équilibre chimique 1885. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. **1**, 156. — Gibbs, Thermodynamische Studien. Übersetzung von Ostwald 199. — Le Chatelier, Équilibres 210.

[3]) a. a. O. (Verbrandingswarmte).

[4]) Über diese Bezeichnungsweise siehe Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie 88.

[5]) Herrn Privatdozenten Dr. Schenck in Marburg, der einige Zeit nach mir diese Aufgabe in Angriff genommen hatte, spreche ich an dieser Stelle für den freundlichen Verzicht auf die weitere Bearbeitung des Themas meinen wärmsten Dank aus.

II. Methodischer Teil.

Für die Wahl der Untersuchungsmethode war bestimmend der Umstand, dass 1 Mol $Ni(CO)_4$ bei vollständiger Zersetzung 4 Mole CO ergiebt, dass also — die Gültigkeit der Gasgesetze angenommen — bei konstant gehaltener Temperatur und bei gleichbleibendem Volum der Gasdruck sich bei vollständiger Zersetzung vervierfacht, während die Bildungsreaktion mit einer entsprechenden Druckverminderung verbunden ist. Es wurde darnach eine manometrische Methode angewandt, wie sie ähnlich schon van't Hoff[1], Kooij[2], Ewan[3]) u. a. benutzt haben. Als Mass der Konzentration von $Ni(CO)_4$ und CO wurden, nach dem Vorgange von van't Hoff[4], unmittelbar verwendet die der Konzentration proportionalen Gasdrucke, bezw. Teildrucke, bezogen auf 0°[5].

Geht man vom Nickelkohlenoxyd aus und nennt P_ϑ den Anfangsdruck bei der Temperatur ϑ, so ist die Anfangskonzentration:

$$a = P_{\vartheta=0^\circ} = \frac{P_\vartheta}{1+\alpha\vartheta},$$

wo α den bekannten Ausdehnungskoëffizienten der Gase bedeutet. Man findet dann, dass für irgend ein Stadium der Zersetzung die Konzentration des Kohlenoxyds x sich aus dem beobachteten Gesamtdruck p (bei derselben Temperatur) berechnen lässt nach dem Ausdruck:

$$x = \frac{p - P_\vartheta}{3(1+\alpha\vartheta)}.$$

Die Konzentration des unzersetzten Nickelkohlenoxyds ist darnach:

$$a - x = \frac{4P_\vartheta - p}{3(1+\alpha\vartheta)}.$$

Die Anfangskonzentration des Nickelkohlenoxyds a ist identisch mit der Gesamtkonzentration in einem beliebigen Zersetzungszustande, wenn unter Gesamtkonzentration verstanden wird die Konzentration von $Ni(CO)_4$ und $1\,CO$. In anschaulicher Weise kann man a bezeichnen als den Druck, den der gesamte Gasinhalt bei 0° ausüben würde, wenn derselbe nur in Gestalt von $Ni(CO)_4$ vorhanden wäre, und wenn dieses sich bei 0° im vollkommenen Gaszustande befände.

---

[1]) van't Hoff-Cohen, Studien 36. 38. 40. 43.

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 155 (1893).

[3]) Diese Zeitschr. **16**, 315 (1895). — Phil. Mag. 1894, 505.

[4]) van't Hoff-Cohen, Studien 112.

[5]) Will man zu dem sonst üblichen Konzentrationsmass (Anzahl Mole im Liter) übergehen, so müssen die unten gegebenen Konzentrationswerte a, x und $a-x$ durch 760.22·4 dividiert werden.

Die obigen Gleichungen für die Gesamtkonzentration a, sowie für die Teilkonzentrationen x (für CO) und $a - x$ [für $Ni(CO)_4$] gelten auch, wenn vom Kohlenoxyd ausgegangen wird, falls man nur den abgelesenen Anfangsdruck des Kohlenoxyds $= 4P$ setzt. Sobald also der Anfangsdruck bei bestimmter Temperatur bekannt ist, genügt immer die Feststellung des Gesamtdruckes in einem beliebigen Reaktionsstadium, um über die Zusammensetzung des Systems — den Gehalt an CO und $Ni(CO)_4$ — Aufschluss zu erhalten. Über die Beschaffenheit und die Handhabung des hierzu erforderlichen Apparates handelt das Folgende.

Apparat.

Für die Bildungs- und Zersetzungsversuche wurde jeweils verwendet ein Glasgefäss von gegen 100 ccm Rauminhalt. Dasselbe befand sich in einem Wasserthermostat[1]) (mit einer Oberflächenschicht von flüssigem Paraffin) und wurde nach Art eines Luftthermometers gehandhabt. Im Laufe der Zeit hat der Apparat verschiedene Änderungen erfahren, die teils einen besseren Luftabschluss, teils eine grössere Sicherung gegen störende Wirkungen des Hahnfettes, teils auch eine raschere Füllung mit Kohlenoxyd bezweckten. So stellt sich der Zersetzungsapparat in seiner letzten Gestalt folgendermassen dar[2]):

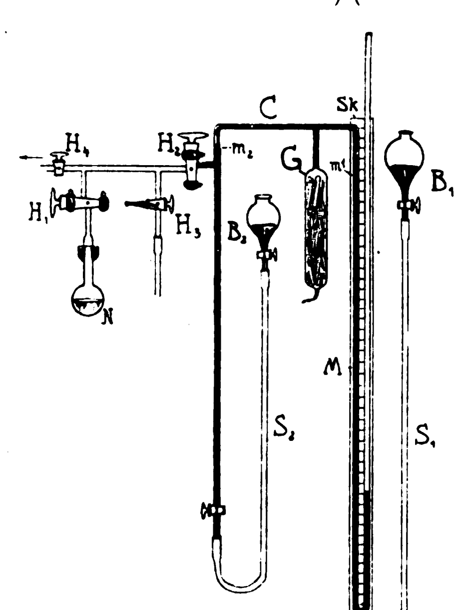


Fig. 3 (schematisch).

Das Reaktionsgefäss G (Fig. 3) ist einerseits kapillar verbunden mit dem Manometer M, hinter welchem sich eine Spiegelskala Sk mit Millimetereinteilung befindet. Der (dickwandige und übernähte) Gummischlauch S_1 und der Quecksilberbehälter B_1 ermöglichen — durch Hebung oder Senkung

[1]) In einigen Fällen wurde das Wasser durch Chlorcalciumlösung ersetzt.

[2]) Bei allen Fragen betreffs zweckmässiger Versuchsanordnung durfte ich mich der Unterstützung durch Herrn Dr. Bodenstein erfreuen, der mir seine reiche Erfahrung auf diesem Gebiete in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte.

— bei beliebigen Drucken eine Einstellung auf die Marke m_1, wodurch das Volum konstant erhalten wird. Andererseits ist das Gefäss G verbunden mit einem Nickelkarbonylbehälter N, dessen Inhalt durch einen Schliff mit Quecksilberdichtung, sowie durch einen schräg durchbohrten Hahn H_1 mit beiderseitiger Quecksilberdichtung[1]) vollständig von der Luft abgeschlossen ist.

Ein eben solcher Hahn H_2 dient zum Abschluss von G; zu grösserer Sicherheit ist hier noch ein Quecksilberverschluss vorhanden, der sich durch Heben oder Senken des Behälters B_2 leicht herstellen oder entfernen lässt. Durch die beschriebene Einrichtung wird erzielt, dass der Gasinhalt des Gefässes G beiderseitig, in m_1 und m_2, durch Quecksilber begrenzt ist; die Berührung der Gase mit anscheinend störenden Fettteilchen ist möglichst beschränkt. Um eine Füllung mit Gas von aussen her zu ermöglichen, ist noch ein Dreiweghahn H_3 (Schwanzhahn) angebracht. Das Rohrende bei H_4 wird je nach Bedürfnis mit einer Wasserstrahl- oder einer Quecksilberluftpumpe[2]) in Verbindung gebracht. Das Gefäss G kann nun — durch entsprechende Stellung der Quecksilbermenisken und Handhabung der Hähne — beliebig evakuiert oder von N aus mit Nickelkarbonyldampf gefüllt werden.

Um die $Ni(CO)_4$-Dämpfe beim Evakuieren nicht mit dem Quecksilber der Luftpumpe in Berührung zu bringen, wodurch eine „Verschmierung" des Quecksilbers bewirkt wird, schaltete ich noch ein Zersetzungsgefäss Z (Fig. 4) zwischen H_4 und der Luftpumpe ein; dasselbe ist mit Asbestschnur gefüllt und wird im Gebrauchsfalle durch ein erhitztes Paraffinbad

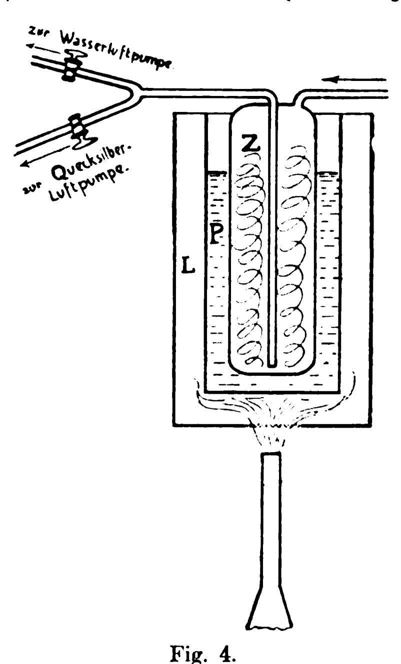


Fig. 4.

[1]) Bezogen von R. Götze, Leipzig. Als Schmiermittel wurde eine sich gut bewährende Mischung von schwarzem Gummi, Paraffin und Vaseline verwendet; das Rezept dieser, wie mir mitgeteilt wurde, im Laboratorium des Herrn Prof. Ramsay gebrauchten Zusammensetzung verdanke ich Herrn Lidbury.

[2]) Es wurde eine Wasser-Quecksilberluftpumpe (Modell Babo-Krafft) benutzt.

P mit Luftmantel L auf eine Temperatur von 150—180° gebracht, bei welcher eine vollständige Zersetzung stattfindet.

Der Verbindungsweg zwischen N und H_2 zeigt nach längerem Gebrauch des Apparates einen schwachen Anflug von metallischem Nickel. Es findet also schon in diesem Teile während der Überführung des Nickelkohlenoxyddampfes vom Behälter N nach dem Zersetzungsgefäss G eine, wenn auch sehr geringe Zersetzung statt. Um den Betrag dieser so weit als möglich einzuschränken, wurde während der Füllung, wenn angängig, das Gefäss N und der Verbindungsweg auf niederer Temperatur gehalten, wie auch die Temperatur des Thermostaten (insbesondere bei Gleichgewichtsversuchen) hierbei meist 30° nicht überstieg. Da immerhin schon bei dieser Temperatur in manchen Fällen die Zersetzung mit merklicher Geschwindigkeit erfolgt (die anfängliche Druckzunahme betrug beispielsweise 1—2 mm pro Minute), und da die Füllungsoperation mit Einstellung der Quecksilberkuppen gegen 1 Minute in Anspruch nimmt, so wurde die Veränderung während der zunächst folgenden 5 – 10 Minuten beobachtet und der thatsächliche Anfangsdruck P_ϑ durch Extrapolation auf die Zeit $t = 0$ festgestellt. Von dem Nickelkohlenoxyd in N wurde vor jeder Füllung ein beträchtlicher Teil unter der Wasserstrahlluftpumpe abgedampft, um das durch Zersetzung entstandene, im Gasraume befindliche oder im flüssigen Nickelkohlenoxyd gelöste Kohlenoxyd zu entfernen.

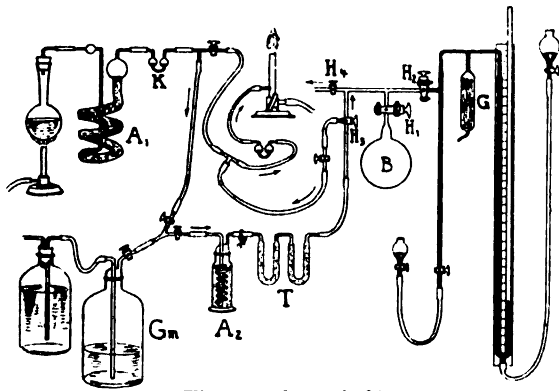


Fig. 5 (schematisch).

Für die Untersuchung der Bildungsreaktion diente ein ähnlicher Apparat (Fig. 5). Hier ist das Gefäss mit $Ni(CO)_4$ ersetzt durch einen Ballon B (mit 2·5 Liter Inhalt), der zur Aufnahme reinen Kohlenoxyds dient. Der Ballon ermöglicht eine sehr rasche Füllung des Gefässes G und gewährt zugleich den Vorteil, dass sein Gasinhalt für eine Anzahl

von Versuchen ausreicht. Auch bei den Bildungsversuchen stellte ich den Anfangsdruck ($4P_\vartheta$) durch eine kleine Extrapolation rechnerisch fest.

Das Kohlenoxyd wurde gewonnen aus Oxalsäure und konzentrierter Schwefelsäure. Das Gemisch von CO und CO_2 strömt durch Kalilauge, der etwas Pyrogallol zugesetzt ist (Absorptionsschlangen A_1 und A_2)[1]) und wird durch $CaCl_2$, bezw. H_2SO_4 oder P_2O_5 getrocknet (T). Störende Einflüsse der Trockenmittel[2]) wurden in einzelnen Fällen vermutet, liessen sich aber nicht mit Sicherheit feststellen. Bei den späteren Versuchen habe ich mich meist mit der Trocknung durch $CaCl_2$ begnügt, da geringe Feuchtigkeitsspuren ohne Einfluss zu sein scheinen. Das Gas wird erst bei mässiger Strömungsgeschwindigkeit, gegen drei Stunden oder länger durch H_3 zur Flamme abgeleitet, ehe zur Füllung des (evakuierten und vielfach mit CO ausgespülten) Ballons geschritten wird. An die Kohlenoxydleitung ist noch ein Gasometer Gm (Sperrflüssigkeit: Kalilauge mit Pyrogallol) angeschaltet, der namentlich beim Füllen des Ballons zur Druckregulierung dient.

Die Reinheit des auf dem angegebenen Wege dargestellten Kohlenoxyds wurde durch Analyse nachgewiesen. Besonderes Gewicht musste auf den Ausschluss von Sauerstoff gelegt werden. Diesbezügliche Erfahrungen sind im folgenden noch mehrfach angeführt; hier sei nur erwähnt, dass bei anfänglichen Versuchen, wo das Zersetzungs-, bezw. Bildungsgefäss G durch gewöhnliche Hähne, sowie durch starkwandigen Kautschuk und durch Schliffe gegen die Luft abgeschlossen war, vielfach die Reaktion unerwartet rasch zum Stillstand kam, ein Umstand, der mit grösster Wahrscheinlichkeit auf langsame Diffusion der Luft von aussen her in den Apparat zurückzuführen ist.

Dass sich im Gefäss G metallisches Nickel befinden muss, ist ja für die Bildungsreaktion selbstverständlich; jedoch **auch für die Zersetzung, wenigstens bei niederen Temperaturen, ist eine schon anfänglich vorhandene Nickelfläche zum Zweck der Beschleunigung notwendig.** Es ist dies nach allem, was über Vorgänge im heterogenen System bekannt ist[3]), bestimmt zu erwarten, und das auf Seite 4

---

[1]) Die Notwendigkeit, die Kalilauge zu erneuern, wurde durch ein Kugelröhrchen K mit Barytwasser angezeigt.

[2]) Phosphorwasserstoff? Spuren von Schwefelsäure?

[3]) Vergl. Foussereau, Ann. Chim. Phys. (6) **15**, 533 (1888) (Beschleunigung der Zersetzung von Thiosulfaten durch ausgeschiedenen Schwefel). — van't Hoff, Études 55 (Beschleunigende Wirkung des Cyamelidüberzuges bei der Umwandlung von Cyansäure). — Bodenstein, Gasreaktionen 64. 69. — Diese Zeitschr. **29**, 437



angegebene Verhalten des Nickelkohlenoxyddampfes in einem reinen Glasgefäss dient zur Bestätigung[1]). Die erforderliche Nickelfläche habe ich anfangs im Reaktionsgefäss selbst entstehen lassen, indem ich, bei Temperaturen zwischen 50° und 70°, das Gefäss vielfach abwechselnd mit $Ni(CO)_4$-Dampf füllte und nach einiger Zeit (10—15 Min.) evakuierte. Das Nickel scheidet sich bei dieser Operation teils als glänzender Beschlag (Metallspiegel), teils als feines Pulver ab. Diese Vernickelung ist aber mit bedeutenden Zeit- und Substanzverlusten verbunden; auch zeigte es sich, dass die für Geschwindigkeitsmessungen notwendige Konstanz der Nickelfläche auf diesem Wege nicht zu erreichen war[2]).

In einem anderen Falle habe ich das Reaktionsgefäss mit einem lockeren Gemisch von Asbest und feinverteiltem, durch Reduktion von NiO[3]) erhaltenem Nickel gefüllt; hier war die Bildungsgeschwindigkeit noch bei —15° so gross, dass eine Feststellung des Anfangszustandes unmöglich war; die anfängliche Druckabnahme betrug schätzungsweise gegen 100 mm pro Minute.

Ich bin dann dazu übergegangen, reines, dünnes Nickelblech[4]) zu verwenden. Dasselbe wurde, um die Diffusion zu erleichtern, in schmale Streifen zerschnitten, mit konzentrierter Kalilauge gereinigt, zur Vergrösserung der Oberfläche mit Salpetersäure stark angeätzt und im Gefäss G selbst mehrere Stunden bei 250—350° mit durchgeleitetem reinem Wasserstoff behandelt. Darauf wurde das Gefäss — mit dem Wasserstoffinhalt — rasch zwischen m_1 und m_2 (Fig. 3. 5) eingeschmolzen[5]) und sofort evakuiert, um eingedrungene Luftteilchen zu entfernen.

Auch elektrolytisch hergestelltes Nickelblech[6]) habe ich bei einer Anzahl von Versuchen angewandt. Da es sich um äusserst dünne Bleche handelte, also eine grosse Oberfläche bei geringem Volum leicht herzustellen war, so fiel die Notwendigkeit des Anätzens weg; im übrigen war das Verfahren das gleiche wie mit gewöhnlichem Nickelblech.

(1899) (Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2Se durch einen Selenüberzug). — Über die Theorie dieser Erscheinungen siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2², 291 ff. — Grundriss 312. — Diese Zeitschr. 22, 302 (1897).

[1]) In der Technik wird bei der Gewinnung des Nickels aus $Ni(CO)_4$ von vornherein granuliertes Nickel eingeführt, auf welchem sich das neu entstehende Metall abscheidet. [2]) Vergl. S. 57.

[3]) Reines Nickeloxyd, pulverförmig, von Kahlbaum, Berlin.

[4]) Bezogen von Dr. Langbein, Leipzig-Sellerhausen, sowie vom Nickelwalzwerk in Schwerte.

[5]) Die Ausführung der schwierigeren Glasarbeiten geschah prompt und in befriedigender Weise durch den Glasbläser Pressler, Leipzig.

[6]) Von Herrn Dr. Langbein freundlichst zur Verfügung gestellt.

Ein Versuch mit dünnem Nickeldraht war erfolglos, wahrscheinlich infolge oberflächlicher Oxydation, die eine Einwirkung des Kohlenoxyds nicht zuliess; der Versuch ist nicht wiederholt worden.

Die Geschwindigkeit des Vorganges wird bedeutend erhöht, wenn dem Nickelblech eine kleine Quantität Nickelpulver beigefügt wird. Ein grössere Reihe von Versuchen ist mit einem solchen Gemisch ausgeführt worden. Die Reaktion findet hier, wie weiter unten gezeigt wird, im wesentlichen am Pulver statt; das Blech erfüllt den Zweck, das staubförmige Nickel auf den gesamten Raum möglichst gleichmässig zu verteilen.

Fehlerquellen, insbesondere Adsorption.

Die Fehlerquellen, die durch die angewandte Methode bedingt sind, beziehen sich teils auf die Feststellung der Anfangskonzentration, teils auf die Bestimmung und Deutung des Gesamtdruckes in einem beliebigen Reaktionsstadium.

Von geringer Bedeutung sind die Ablesefehler, da ja eine Ablesung bis auf Bruchteile eines mm wohl möglich ist; sie kommen erst in Betracht, wo es sich um sehr geringe Drucke handelt, wie sie nur in Ausnahmefällen angewendet wurden.

Grösser sind die Fehler, die bei der Feststellung des Anfangsdruckes entstehen können. Ist die Anfangsgeschwindigkeit sehr gross (die Druckabnahme bei der Bildungsreaktion beispielsweise gegen 20 mm pro Minute), so kann wohl die Extrapolation auf $t = 0$ einen um etwa 1 % fehlerhaften Anfangsdruck ergeben, zumal da offenbar während des Einströmens des Gases andere Reaktionsbedingungen vorliegen als beim ruhigen Verweilen im Gefäss. Für Gleichgewichtsmessungen habe ich darum durchweg die Füllung bei niedriger Temperatur vorgenommen und erst darauf das Gefäss, bezw. den Thermostaten auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Bei Geschwindigkeitsmessungen, die konstante Temperatur von Anfang an verlangen, fällt diese Möglichkeit hin; hier kann allein durch Veränderung der Nickelmenge (Vergrösserung oder Verkleinerung der wirksamen Fläche) die Geschwindigkeit so variiert werden, dass jeweils eine bequeme Messung möglich ist. Die Extrapolationsfehler sind bei früheren Bildungsversuchen, wo das Kohlenoxyd unmittelbar von H_3 (Fig. 5) in das Gefäss G eingeführt wurde, am grössten[1]), immerhin jedoch nicht so bedeutend, dass sich nicht ver-

[1]) Die Zeitdauer einer Füllung betrug hier gewöhnlich über zwei Minuten.



gleichbare Zahlen ergäben. Ich verwerte darum auch jene Versuche, soweit es sich um kinetische Fragen (insbes. Feststellung der Reaktionsordnung) handelt.

Über die möglicherweise schon im Behälter *N* beginnende Zersetzung von $Ni(CO)_4$ und über die Art und Weise, wie die hierdurch bedingten Fehler möglichst eingeschränkt werden, wurde schon oben (S. 12) berichtet.

Verhältnismässig gering ist der Fehler, der durch den „schädlichen Raum" ausserhalb des Thermostaten hervorgerufen wird. Da durchweg enge Kapillaren (0·5 bis höchstens 1 mm innere Weite) angewendet wurden, betrug der „schädliche Raum" in der Regel noch nicht 0·005 des Gesamtvolums.

Geringe Abweichungen mögen wohl auch dadurch entstehen, dass die Gasgesetze nicht in voller Strenge gültig sind[1]), wenn auch der Betrag dieser Fehler vielleicht nicht grösser ist als der der unvermeidlichen Ablesefehler am Barometer, Manometer und Thermometer.

Sehr beachtenswert sind dagegen die Einflüsse der Adsorption[2]), wie sie insbesondere bei der Verwendung von Nickelpulver in einigermassen überraschender Stärke auftreten. In welcher Weise die Adsorption sich störend bemerkbar machen muss, ist leicht einzusehen. Der Gasdruck wird bestimmt durch die nicht adsorbierte Menge des Gases; da aber bei höherer Temperatur, wie allgemein gefunden, die Adsorption abnimmt, so beteiligen sich mit steigender Temperatur immer neue Anteile vorher adsorbierten Gases am Druck, und dieser muss stärker ansteigen als erwartet. Erfahrungen dieser Art — eine Drucksteigerung bei hoher Temperatur, wie sie einer scheinbaren Zersetzung von 102—103 % entspricht — führten dazu, einige Orientierungsversuche über den Betrag der Adsorption anzustellen. Um eine grosse Oberfläche zu erhalten — da ja die Adsorption eine Funktion der Oberfläche ist[3]) — wurde ein Zersetzungsgefäss mit 25 g feinen Nickelpulvers

[1]) Es ist hier vor allem an Abweichungen vom Summationsgesetz zu denken; vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **1,** 608.

[2]) Eine reichhaltige Zusammenstellung neuerer Litteratur über Adsorption findet sich bei Mülfarth, Drudes Ann. **3,** 328 (1900). Ferner siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **1,** 1088 ff. — Grundlagen der anal. Chemie 19. — Nach Winkelmann, Lehrbuch der Physik **1,** 675 ff., lässt sich bei porösen Körpern nicht bestimmt sagen, ob Adsorption oder Absorption vorliegt. Vergl. hierzu Nernst, Theoret. Chemie. 171.

[3]) Winkelmann, a. a. O. — Ostwald (Lehrbuch der allgem. Chemie **1,** 1091) weist auch auf die Bedeutung von Form und Grösse kapillarer Zwischenräume in den porösen Körpern hin, wie ja (nach Thomson) der Dampfdruck einer kapillaren

(gegen sonst etwa $^1/_2$ g) gefüllt und dann bei verschiedenen Temperaturen: 0, 10, 20, 30° mit Carbonyldampf zu geringem Anfangsdruck beschickt. Darauf wurde erhitzt, bis praktisch vollständige Zersetzung angenommen werden durfte, und es wurden Druckwerte abgelesen, die bedeutend höher waren als die aus der Vervierfachung des Druckes unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung berechneten. Hieraus liessen sich Schlüsse ziehen auf den Betrag der Adsorption, unter der freilich willkürlichen und jedenfalls nicht völlig zutreffenden Annahme, dass bei der erreichten Maximaltemperatur die Adsorption = 0 geworden war.

Adsorption von $Ni(CO)_4$ bei verschiedenen Temperaturen.

Füllungstemperatur	30°	20°	10°	0°
Anfangsdruck	70 mm	66 mm	42 mm	24 mm
Zersetzungstemperatur	98°	100·5°	99°	99°
Zersetzungsdruck beobachtet (b)	398	552	549	481
Zersetzungsdruck berechnet (r)	343	337	221	131
Adsorbierter Bruchteil = $\frac{b-r}{b}$	13·8%	39·0%	58·2%	72·8%

Diese Zahlen können natürlich nicht Anspruch erheben auf grosse Genauigkeit, schon aus dem Grunde nicht, weil vorausgesetzt wird, dass während der kurzen Füllungszeit die Adsorption bis zum möglichen Maximalbetrage erfolgt[1]), dass aber in derselben Zeit noch keine Zersetzung stattfindet: eine Annahme, die sicher in beiden Teilen nicht ganz richtig ist. Verwickelt liegt der Fall auch insofern, als unzweifelhaft sowohl $Ni(CO)_4$ als CO adsorbiert wird[2]). Es ist jedoch, insbesondere nach den Beobachtungen Mülfarths[3]), wonach die Adsorption um so grösser ist, je leichter sich ein Gas verflüssigen lässt, sicher, dass die Adsorption von $Ni(CO)_4$ die des CO bei weitem übertrifft.

So viel lehren obige Zahlen, dass einerseits die Adsorption von $Ni(CO)_4$ an pulverförmigem Nickel sehr beträchtlich ist, und

---

Flüssigkeit um so geringer ist, je konkaver die Fläche gekrümmt ist. Dieser Umstand wird nach Ostwald namentlich für solche Gase von Belang sein, die unter den obwaltenden Verhältnissen in flüssigem Zustande existieren können, was für $Ni(CO)_4$ zutrifft.

[1]) Nach Mülfarth (Drudes Ann. 3, 328. 1900) ist die Adsorption an Glaspulver zwischen 0 und 30° in 2—3 Stunden beendigt.

[2]) Ostwald (Lehrbuch der allgem. Chemie 1, 1088) hebt auf Grund von Beobachtungen Joulins (Ann. Chim. Phys. (5) 12, 398. 1881) die langsame Einstellung bei Gemengen von leicht und schwer kondensierbaren Gasen hervor.

[3]) a. a. O.

dass andererseits diese Adsorption mit steigender Temperatur rasch abnimmt[1]).

Es ist klar, dass bei grösseren Nickelmengen mit ausgedehnter Oberfläche infolge der Adsorption die oben S. 9 dargelegte Berechnungsweise der Teilkonzentrationen aus den beobachteten Drucken hinfällig wird. Eingeschränkt können die Adsorptionsfehler nur dadurch werden, dass die Nickeloberfläche verkleinert, oder dass die Füllung bei höherer Temperatur vorgenommen wird: beides Massnahmen, durch welche leicht andere Unzuträglichkeiten (sehr gegeringe Geschwindigkeit — nicht genau festzustellende Zersetzung während der Füllungszeit) hervorgerufen werden, so dass es sich darum handelt, von Fall zu Fall einen geeigneten Kompromiss zwischen den einander widerstreitenden Forderungen zu treffen.

Befindet sich z. B. 0·5 g Nickelpulver im Gefäss (auf Blech von verhältnismässig geringer Flächenentwickelung und demgemäss geringer Adsorption verteilt) und wird bei 20° mit $Ni(CO)_4$ gefüllt, so beträgt nach obiger Tabelle die Adsorption — Gleichartigkeit des Pulvers vorausgesetzt — gegen $\frac{39 . 0{\cdot}5}{25}$ = ungefähr 0·8 % der Gesamtmenge des Gases. Dieser Betrag löst sich bei erhöhter Temperatur allmählich von der festen Phase ab und ruft durch Erhöhung des Druckes Fehler hervor, die sich jedoch kaum über die Grösse der sonstigen Versuchsfehler erheben.

Dass die Adsorptionsfehler bei vorsichtiger Versuchsausführung nur gering sind, wird bestätigt durch den experimentellen Befund, indem aus der Drucksteigerung bei hoher Temperatur nur Maximalzersetzungen von (scheinbar) 101 % berechnet wurden. Höhere Werte traten auf — in Übereinstimmung mit obigen Adsorptionsversuchen — wenn die Füllung bei sehr niedriger Temperatur (0—5°) stattgefunden hatte. Derartige Versuche sind im folgenden unberücksichtigt gelassen.

Die Reaktion zwischen *Ni* und *CO* findet, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, in dem Adsorptionsgebiet der Grenzfläche, also in einem Gebiet höherer „Gas“dichte statt, während sich die Druckmessung auf den freien Gasraum, also ein Gebiet geringerer Dichte, bezieht. Dieser Umstand könnte wohl zu gewissen methodischen Bedenken An-

[1]) Versuche, die in gleicher Weise, in demselben Gefäss, mit Wasserstoff angestellt wurden, ergaben zwischen 20 und 100° eine Druckzunahme, die sich nur wenig über die berechnete erhob; hier ist also die Verschiebung der Adsorption mit der Temperatur jedenfalls geringer. Über Adsorption von *H* durch *Ni*-Pulver vergl. auch Neumann und Streintz, Wien. Mon. **12**, 642 ff. (1891).

lass geben, doch lassen sich dieselben auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Energetik leicht erledigen. Wie für zwei koëxistierende Phasen der Satz von der Vertretbarkeit der Phasen[1]) gilt, so muss im vorliegenden Falle, trotz verschiedener absoluter Konzentration, das chemische Potential an der Grenzfläche dasselbe sein wie in der Gasphase — Gleichgewicht vorausgesetzt. Der beobachtete Gasdruck (Partialdruck) giebt somit auch das Mass ab für das Potential desselben Stoffes in der Adsorptionsschicht. Ob hierbei das Henrysche Absorptionsgesetz auch für die Adsorption gilt oder nicht, dürfte gleichgültig sein[2]).

Fasst man die Verdichtung der Gase an der Grenzfläche als eine Absorption auf, so wird an der Betrachtungsweise nicht viel geändert. Das Nickelmetall würde dann unter den Begriff einer festen Lösung[3]) fallen, wobei zunächst wohl die Annahme noch freistünde, dass die Gase in das tiefe Innere der festen Phase unendlich langsam eindringen, so dass also der Lösungsvorgang im wesentlichen auf die oberflächliche Schicht beschränkt bliebe. Bei dieser Auffassungsweise könnte — unter der Annahme einer bedeutenden Lösefähigkeit des Nickels — weiter gefolgert werden, dass der „Dampfdruck“ des (oberflächlichen) Nickels abnimmt mit wachsender Konzentration der Gase im Reaktionsgefäss, analog der Dampfdruckverminderung einer Flüssigkeit durch Auflösung fremder Stoffe, um einen Betrag, der bei den relativ geringen Unterschieden der angewandten Konzentrationen allerdings verhältnismässig unbedeutend sein kann.

Wenn trotz der mannigfachen Fehlerquellen, die die verwendete Methode mit sich führt, diese nicht mit einer chemischen Methode (Gas-, bezw. Gewichtsanalyse) vertauscht worden ist, so liegt der Grund darin, dass einerseits, wie im folgenden gezeigt werden soll, doch genügende Sicherheit und Übereinstimmung der Resultate zu erzielen war, andererseits darin, dass eine chemisch-analytische Methode sich in diesem Falle schwer durchführen lässt. Namentlich erscheint es nahezu aussichtslos, den Gasinhalt bei höheren Temperaturen unverändert aus dem Reaktions-

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2[2], 155f. 359. — Grundriss 319. 346. — Nernst, Theor. Chemie. 2. Aufl. 608. Eine Anwendung siehe bei Ernst, Diese Zeitschr. **37**, 465 (1901).

[2]) Mülfarth (a. a. O.) fand, im Gegensatz zu vielen früheren Autoren, dass für die Adsorption mit grosser Annäherung das Henrysche Absorptionsgesetz gilt.

[3]) van't Hoff, Diese Zeitschr. **5**, 322 (1889). Vorlesungen **2**, 62f. — Horstmann, Diese Zeitschr. **6**, 1 (1890). — Nernst, Theor. Chemie 167f.

gefäss zur Analyse zu entfernen. Es müsste demnach eine Durchleitungsmethode[1]) Platz greifen, die nicht nur viel weniger bequem ist als die manometrische, sondern auch eine Menge neuer Schwierigkeiten bietet, namentlich hinsichtlich der Geschwindigkeitsmessungen.

III. Statischer Teil.

Bekanntlich ist ein System bei konstant erhaltener Temperatur dann im Gleichgewicht, wenn seine freie Energie ein Minimum ist. Für diesen Zustand gilt:

$$\Sigma n \ln C = \text{konst.}^{2)},$$

wo n die Molekelzahl, C die aktive Masse jedes einzelnen Gliedes der Reaktionsgleichung und ln den natürlichen Logarithmus bedeutet, und wobei die auf der einen Seite der Reaktionsgleichung stehenden Glieder negativ auftreten. Auf den vorliegenden Fall eines heterogenen Gleichgewichts mit einer festen Phase angewandt, gilt gemäss der Reaktionsgleichung:

$$Ni + 4\,CO \rightleftarrows Ni(CO)_4$$

für den Gleichgewichtszustand folgende Beziehung, wenn man noch berücksichtigt, dass die wirksame Menge (der Dampfdruck, die Konzentration, das Potential) der festen Phase bei bestimmter Temperatur konstant ist[3]), und dass für die aktiven Massen verdünnter Gase die Gasdrucke gesetzt werden können:

$$n_1 d \ln p_1 + m d(F) - n_2 d \ln p_2 = 0^{4)}.$$

Hier bedeutet p_1 den Druck des Kohlenoxyds, p_2 den des Nickelkohlenoxyds, $d(F)$ die Änderung der Volumenergie der festen Phase und m und n die entsprechende Molekelzahl.

dF kann, weil verschwindend klein, vernachlässigt werden, und man erhält durch Integration:

$$\frac{p_1^{\,4}}{p_2} = \text{konst.}$$

---

[1]) Siehe Helier, Ann. Chim. Phys. (7) **10**, 521 u. **11**, 78 (1897). — Bodenstein, Gasreaktionen 80. — Diese Zeitschr. **29**, 665 (1899).

[2]) van't Hoff, Vorlesungen **1**, 102.

[3]) Guldberg und Waage, Journ. f. prakt. Chemie **19**, 69 f. (1879). — Horstmann, Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 749 (1876). — Lieb. Ann. **187**, 48 (1877). — Diese Zeitschr. **6**, 1 (1890). — Debray, Compt. rend. **88**, 134. — Le Chatelier, Compt. rend. **102**, 1243 (1886).

[4]) Ich entnehme diese Darstellung dem Lehrbuch der allgem. Chemie von Ostwald **2**², 594.



Zu demselben Resultat gelangt man direkt, wenn das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage angewendet wird. Es ist darnach:

$$\frac{C_{Ni}\,.\,C_{CO}^4}{C_{Ni(CO)_4}} = \frac{C_{Ni}\,.\,x_0^4}{a - x_0} = K' = f(\vartheta).$$

Oder:

$$\frac{x_0^4}{a - x_0} = K'\,.\,C_{Ni} = K[1]),$$

x_0 bedeutet die Konzentration des CO im Gleichgewichtszustande, a die Gesamtkonzentration, C die aktive Menge, K' und K Konstanten. Setzt man für x_0 und $a - x_0$ die auf S. 9 abgeleiteten Ausdrücke, so ist:

$$K = \frac{p_0 - P}{27\,(1 + a\,\vartheta)^3\,(4P - p_0)},$$

wo p_0 den abgelesenen Druckwert im Gleichgewichtszustande, P den (beobachteten oder berechneten) Anfangsdruck bei derselben Temperatur darstellt. Nach diesem Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante sind im folgenden die Berechnungen ausgeführt worden.

Experimentell handelte es sich zunächst darum, festzustellen, dass Gleichgewichtszustände zwischen Nickel, Kohlenoxyd und gasförmigem Nickelkohlenoxyd realisierbar sind. Ein chemisches Gleichgewicht ist nun bekanntlich dann sicher nachgewiesen, wenn man — unter sonst gleichen Bedingungen — von der einen oder von der anderen Seite der Reaktion, hier also vom Nickelkarbonyl oder vom Kohlenoxyd ausgehend einen in Bezug auf die Zusammensetzung des Systems gleichen Endzustand erhält. Da das zu untersuchende Gleichgewicht vermöge der grossen Verschiedenheit von n_1 und n_2 in hohem Masse von der Konzentration (dem Drucke), abhängig sein muss, so ist es nötig, von äquivalenten Drucken ($P_{Ni(CO)_4} = 4 P_{CO}$) auszugehen. Die Erzielung genau bestimmter Drucke bereitet aber einige Schwierigkeiten, und darum wurde ein anderes Verfahren eingeschlagen, das sich aus der gewählten Methode von selbst ergiebt und ungleich bequemer ist. Man füllt das Gefäss bei niedriger Temperatur beispielsweise mit $Ni(CO)_4$, erwärmt auf eine bestimmte Temperatur (vielleicht 50°) und hält diese konstant, bis sich der Druck nicht mehr merklich ändert. Dann bringt man den Gasinhalt auf höhere Temperatur, wodurch eine weitergehende Zersetzung erreicht wird, und kehrt zur ersten Temperatur (50°) zurück. Erhält man dabei — durch Druckabnahme — nach geraumer Zeit annähernd den vorher abgelesenen Druckwert, so hat man den gleichen

[1]) K stellt eine absolute Konstante für eine gegebene Temperatur nur dann dar, wenn thatsächlich C_{Ni} unter allen Umständen konstant ist. Näheres siehe weiter unten.

Zustand einmal von der Bildungsseite, das andere Mal von der Zersetzungsseite erreicht: ein Beweis, dass ein chemisches Gleichgewicht vorliegt. Analog wird verfahren, wenn eine Füllung mit *CO* vorgenommen ist; nur muss man hier nach (praktischem) Stillstand der Reaktion die Temperatur erniedrigen, um darauf durch erneute Herstellung der höheren Temperatur das Gleichgewicht auch von der anderen Seite — durch Zersetzung — zu erreichen.

Auf diese Weise erhält man thatsächlich von der Bildungs- und von der Zersetzungsseite (von höherer und von niedriger Temperatur aus) annähernd den gleichen Endzustand, wenn im übrigen günstige Bedingungen: reine wirksame Oberfläche, reine Gase, luftdichter Abschluss, vorhanden sind. Da in der Nähe des Gleichgewichtszustandes die Geschwindigkeit der Umsetzung nur gering ist, so bedurfte es mitunter längerer Zeiträume, um gute Übereinstimmung zu erlangen. In besonders günstigen Fällen betrug der Unterschied der von höherer und niedriger Temperatur aus erreichten Druckwerte nur ungefähr 1 mm, bei anderen Versuchen gegen 2—5 mm. Ich habe im allgemeinen Versuche mit Differenzen, die sich unter 1 °/₀ des Gesamtdruckes hielten, zur Berechnung verwendet, ausnahmsweise auch Versuche mit etwas grösseren Abweichungen, bei denen die Einstellung zu langsam erfolgte, als dass eine noch schärfere Einengung der Grenzen hätte abgewartet werden können. Aus den beobachteten Werten wurde die für die Berechnung benutzte Zahl durch einfache Interpolation erhalten.

Ein Beispiel diene zur Veranschaulichung:

Füllung mit $Ni(CO)_4$ bei 21·0° $P = 268·5$ mm, $a = 249·3$.

Bei Erwärmung auf 70° wurde in einem Tage der Druck erreicht
$p_1 = \uparrow 617·5$[1] mm = 32·37 °/₀ Zersetzung

Temperatursteigerung auf 80° ergab $p = 662·0$ mm = 34·40 °/₀ „

Erneute Einstellung auf 70° liess den Druck in einem Tage sinken auf
$p_2 = \downarrow 621·8$ mm = 32·82 °/₀ Zersetzung,

Mittelwert von p_1 und $p_2 = \uparrow\downarrow 619·65$ mm = 32·59 °/₀ „

Es lassen sich, wie leicht zu ersehen ist, mit einer Füllung Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausführen[2]). Erfolgt die Einstellung bei der Auf- und Abwärtsbewegung der Temperatur an ungleichen Punkten, so muss verlangt werden, dass sämtliche gefundene Zersetzungswerte in ein Kurve fallen[3]).

---

[1]) ↑ = von niederer Temperatur aus (durch Zersetzung), ↓ = von höherer aus (durch Bildung) erreicht.

[2]) Beispiele werden weiter unten gegeben. [3]) Siehe Fig. 9.

Die Forderung, den Gleichgewichtszustand durch beiderseitige Annäherung festzustellen, ist in meinen Versuchen meist erfüllt; doch habe ich mich in manchen Fällen, wo durch vorangehende Versuche genügende Sicherheit gegeben war, dass der erreichte Endzustand (sehr annähernd) den Gleichgewichtszustand darstellte, aus Gründen der Zeitersparnis mit einseitiger Feststellung des Gleichgewichts begnügt.

Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsmessungen, die sich ja vereinigen lassen, habe ich im allgemeinen gesondert ausgeführt, da jede Art von Bestimmungen ihre eigenen Anforderungen stellt; nur in einigen besonders geeigneten Fällen hat eine Füllung beiden Zwecken gedient.

Abhängigkeit des Gleichgewichtes vom Druck, von der Beschaffenheit der festen Phase und von der Temperatur.

Der Grad der Beeinflussung des Gleichgewichts durch die Konzentration wird theoretisch bestimmt durch die Formel für die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{x_0^4}{a - x_0} = \frac{p_0 - P}{27(1+\alpha\vartheta)^3(4P - p_0)}.$$

Die experimentelle Prüfung geschah in der Weise, dass die bei verschiedener Anfangskonzentration, aber gleicher Temperatur auftretenden Gleichgewichtszustände beobachtet und der Berechnung der Gleichgewichtskonstante $K = \frac{C_{CO}^4}{C_{Ni(CO)_4}}$ zu Grunde gelegt wurden. Das bequemste und einfachste Verfahren ist hierbei scheinbar das Folgende:

Nachdem für eine hohe Anfangskonzentration das Gleichgewicht bei konstant gehaltener Temperatur erreicht worden ist, wird der Gasinhalt des Reaktionsgefässes bei erniedrigter Temperatur mittels der Wasserstrahlluftpumpe auf einen beliebigen Bruchteil verdünnt, worauf die Einstellung eines neuen, durch verringerte Konzentration bestimmten Gleichgewichtszustandes beobachtet wird. Dieses Verfahren leidet aber stark unter der Summierung von Versuchsfehlern, da sowohl die erste Konzentration wie der nach der Verdünnung zurückbleibende Bruchteil nicht völlig genau festzustellen ist; auch ist eine starke Temperaturerniedrigung vor der Verdünnungsoperation erforderlich, um den Betrag der Reaktion während der Dauer dieses Vorganges möglichst herabzusetzen. Die Übereinstimmung der auf diesem Wege gewonnenen Resultate ist darum keine sehr gute. Immerhin ist doch eine annähernde Konstanz von K vorhanden, wie folgende Tabelle zeigt.



Tabelle 1. Verdünnungsversuche.

Füllung mit $Ni(CO)_4$. Gefäss mit Blechstreifen und sehr feinem Nickelpulver (in geringer Menge). Beobachtungstemperatur $\vartheta = 70^\circ$.

	p		Zersetzung	log K
1. Füllung.				
$a_1 = 268{\cdot}6$	↑ 593·2 ↓ 596·5	594·9	25·4%	5·034
Verdünnt auf $a_2 = 135{\cdot}5$	↓ 370·2 ↑ 378·1	374·1	39·8	5·020
Verdünnt auf $a_3 = 62{\cdot}7$	↑ 230·4 ↓ 236·8	233·6	65·5	5·118
Zeitdauer: 12 Tage.				
2. Füllung.				
$a_1 = 181{\cdot}5$	↑ 464·8 ↓ 466·5	465·6	34·7%	5·112
$a_2 = 124{\cdot}6$	↑ 369·4 ↓ 370·2	369·8	45·2	5·174
$a_3 = 52{\cdot}9$	↑ 198·3 ↓ 198·7	198·5	66·1	4·924
Zeitdauer: 7 Tage.				

Vergleichshalber sei angeführt ein Versuch in einem anderen Gefäss, mit Blech und Pulver von gleicher Beschaffenheit.

Tabelle 2.

Füllung mit CO. Nickelmetall wie bei I. $a = 52{\cdot}8$. Dauer: drei Tage.

ϑ	p		P	Zersetzung	log K
50°	↑ 146·0 ↓ 148·4	147·2	62·6	45·5%	3·917
70°	↑ 201·0 ↓ 203·2	202·1	66·5	67·9	4·992
90°	↑ 270·0 ↓ 271·5	270·7	70·4	96·6	— [1]

Die Gleichgewichtskonstante für 70° stimmt genügend mit den Werten der Tabelle 1 überein.

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen ist durchgängig jede Konzentration durch besondere Füllung hervorgerufen. Da das Verfahren, eine und dieselbe Füllung zur Gleichgewichtseinstellung bei verschiedenen Temperaturen zu verwenden, die systematische Übersicht in der Darstellung einigermassen erschwert, so seien den genaueren Angaben über diese Versuche zwei Zahlenreihen vorausgeschickt, deren jede für sich (wie schon Tabelle 1) deutlich zeigt, dass die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Druck den theoretisch geforderten (hohen) Betrag besitzt[2].

[1]) Die extreme Lage des Gleichgewichts macht den Zersetzungswert ungeeignet für die Berechnung der Konstanten.

[2]) Es ist mir kein Beispiel eines anderen chemischen Gleichgewichts bekannt, bei welchem der Einfluss des Druckes (4. Potenz!) ein gleich hoher wäre.

1. Reihe. $\vartheta = 70^{\circ}$[1]).

a	$\log K$
309·3	5·507
249·3	5·414
182·6	5·484
168·2	5·507
121·5	5·496
62·8	5·495

2. Reihe. $\vartheta = 70^{\circ}$[2]).

a	$\log K$
277·3	6·837
249·8	6·794
206·3	6·813
147·2	6·805
72·1	6·819

Die Konstanz des Ausdruckes $\log K$ ist in jeder Reihe befriedigend.

Zugleich springt jedoch in die Augen, dass die Konstanten der ersten Reihe von denen der zweiten stark abweichen, wie sie andererseits auch mit den Werten der Tabelle 1 — Mittelwert für $\log K =$ 5·046 — keine Übereinstimmung zeigen.

Diese Erscheinung ist allgemein. Gute Übereinstimmung der Gleichgewichtskonstanten für dieselbe Temperatur habe ich nur erhalten, wenn ich mich zu Vergleichszwecken auf Versuche beschränkte, die unter denselben Bedingungen, insbesondere mit dem gleichen Nickelmaterial angestellt waren. Bevor jedoch diese Thatsache in theoretische Erörterung gezogen wird, erscheint es zweckmässig, die Hauptversuchsreihen, aus denen die starke Beeinflussung des Gleichgewichtszustandes durch Druck, Beschaffenheit des Nickelmetalles und Temperatur hervorgeht, in einiger Ausführlichkeit wiederzugeben.

Die erste Zahlenreihe auf dieser Seite bezieht sich auf Versuche, angestellt in einem Gefäss, das mit Nickelblech und gegen 0·5 g Nickelpulver beschickt war; die Füllung geschah durchweg mit $Ni(CO)_4$-Dampf. Die Konzentrationen wurden in möglichst weiten Grenzen gehalten; die Temperaturen bewegten sich zwischen 20° und 110°. Die Zeitdauer einer einzelnen Gleichgewichtseinstellung betrug durchschnittlich etwa 1—2 Tage; dabei war der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Einstellung nicht ganz so gross wie erwartet[3]).

Vorangestellt sei ein Beispiel für die Gleichgewichtseinstellung (empirische Daten).

Füllung bei 25·5°. $P = 338{\cdot}2$. $a = 309{\cdot}3$.

Zeit	ϑ	P_ϑ	p	
17. Mai	25·5°	338·2	338·2	
	50·0	366·0	491·0	
18. Mai	50·0		522·6	— Eine Spur $Ni(CO)_4$ im Manometer kondensiert; Zimmertemp. nur 21°)
	70·0	388·6	702·5	
19. Mai	70·0		732·0	

[1]) Vergl. Tabelle 3. [2]) Vergl. Tabelle 6.

[3]) Zur Erklärung dieser Erscheinung siehe S. 69.

Zeit	ϑ	P_ϑ	p
	76·0	395·4	758·6
	70·0		742·4
20. Mai	70·0		**735·0**
	90·0	411·4	1039·0
	92·0	413·7	1053·5
	90·0		**1041·5**
	50·0		586·0
21. Mai	50·0		548·2
22. Mai	50·0		**547·0**
	40·0	354·7	500·0
23. Mai	50·0		**543·3**

u. s. w.

Die stark gedruckten Zahlen wurden für die weitere Berechnung verwendet.

Tabelle 3. Gleichgewichte.

Blech und Pulver. Füllung mit $Ni(CO)_4$.

1. $a = 309·3$ Füllung bei 25·5°.

ϑ	P	p		Zersetzung	log K
30°	343·3	↑ 426·0 ↓ 430·2	428·1	8·24%	3·171
50	366·0	↑ 543·3 ↓ 547·0	545·1	16·3	4·398
70	388·6	↑ 732·0 ↓ 735·0	733·5	29·5	5·507
90	411·4	↑ 1039·0 ↓ 1041·5	1040·8	51·5	6·611
110	434·1	↑ 1438·3		77·1	7·678

Dauer: 9 Tage.

2. $a = 249·3$, Füllung bei 21°.

ϑ	P	p		Zersetzung	log K
50°	295·0	↑ 455·6 ↓ 459·4	457·5	18·4%	4·340
70	313·3	↑ 617·5 ↓ 621·8	619·7	32·6	5·414
90	331·6	↑ 904·4		57·6	6·603

Dauer: 7 Tage.

3. $a = 182·6$. Füllung bei 15·5°.

ϑ	P	p		Zersetzung	log K
50°	216·1	↑ 366·5 ↓ 368·0	367·2	23·4%	4·370
70	229·5	↑ 510·0 ↓ 520·0	515·0	41·5	5·488
90	242·9	↑ 745·0		68·9	6·645

Dauer: 18 Tage.

4. $a = 168·2$. Füllung bei 21°.

ϑ	P	p		Zersetzung	log K
20°	180·6	↑ 227·5		8·5%	2·467
30	186·8	↑ 258·0 ↓ 260·5	259·2	12·9	3·183
50	199·1	↑ 348·8 ↓ 352·2	350·5	25·3	4·420
70	211·5	↑ 490·0 ↓ 492·2	491·1	44·1	5·507
90	223·8	↑ 708·4		72·2	6·667
110	236·1	↑ 900·6		93·8	[7·775][1])

Dauer: 12 Tage.

5. $a = 121·5$. Füllung bei 16·5°.

ϑ	P	p		Zersetzung	log K
50°	143·8	↑ 271·5 ↓ 275·6	273·6	30·1%	4·323
70	152·7	↑ 395·6 ↓ 400·2	397·4	54·0	5·496

Dauer: 6 Tage.

6. $a = 62·8$. Füllung bei 10·5°.

ϑ	P	p		Zersetzung	log K
50°	74·4	↑ 177·5 ↓ 179·8	178·7	46·8%	4·347
70	77·2	↑ 251·0 ↓ 254·0	252·5	75·7	5·495

Dauer: 5 Tage.

7. $a = 33·0$. Füllung bei 21·5°.

ϑ	P	p		Zersetzung	log K
50°	39·05	↑ 119·2 ↓ 121·8	120·5	69·8%	4·419
70	41·47	↑ 159·4 ↓ 160·2	159·8	95·0	—
90	43·9	↑ 176·2		100·4	—

Dauer: 3 Tage.

Fig. 6 zeigt die starke Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur für verschiedene Konzentrationen (Tabelle 3, 1—7). Man sieht, wie für mittlere Konzentrationen weitaus der grösste Teil der denkbaren Zersetzungsverhältnisse in einem Temperaturintervalle von geringer Ausdehnung liegt. So würde für $a = 168·2$ bei 0° die Bildung, bei 120° die Zersetzung nahezu vollständig erfolgen.

Fig. 7 stellt die Abhängigkeit der Zersetzung vom Druck für verschiedene Temperaturen dar. Um eine vollständige Kurvenschar zu er-

[1]) ( ) unsicher wegen extremer Lage des Gleichgewichtes.

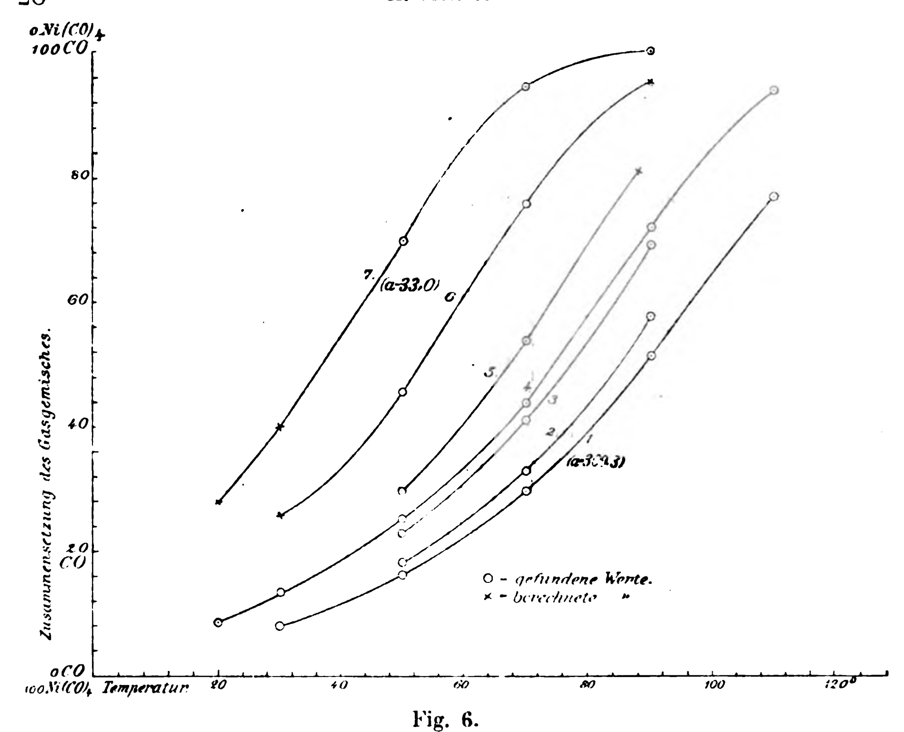


Fig. 6.

Gleichgewichtszustände bei verschiedenen Temperaturen und Drucken. Nickelblech und -pulver als feste Phase. Zu Tabelle 3.

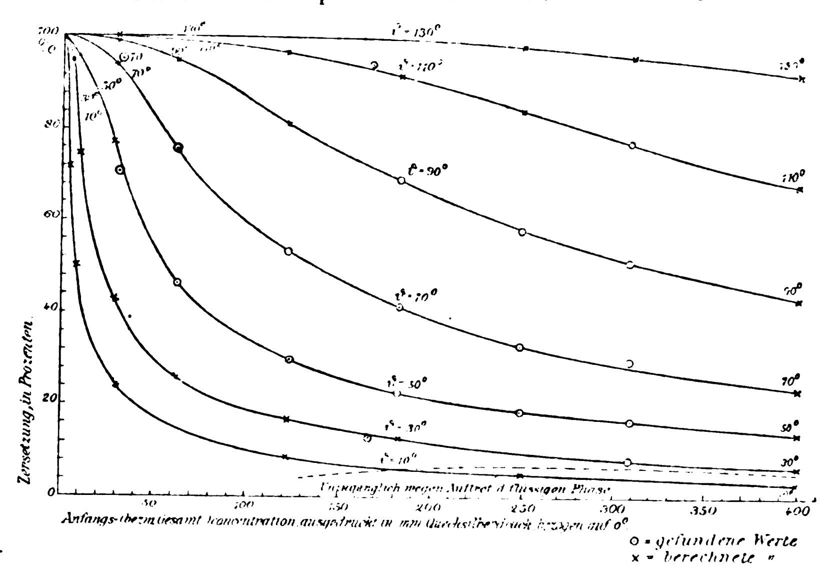


Fig. 7.

Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Konzentration. Zu Tabelle 3.

halten, habe ich aus den (mittleren) gefundenen K-Werten die prozentische Zersetzung auch für schwer zugängliche oder unzugängliche Temperatur- und Konzentrationsgebiete berechnet[1]) und ausserdem das Bild dadurch erweitert, dass ich durch Extrapolation die K-Werte und hieraus die Zersetzung für 10° und 130° bestimmt habe. Für $a = o$ konvergieren die Isothermen (Kurven dritter Ordnung) nach 100%iger Zersetzung; andererseits nähern sie sich für hohe Konzentrationen der Abscisse, die 100%ige Bildung darstellt. Hier würde freilich, wenn auch eine experimentelle Behandlung bei höheren Drucken noch bis zu gewissem Grade möglich ist, der Forschung bald eine Grenze gesetzt werden, teils durch technische Schwierigkeiten, teils durch eintretende Kondensation des $Ni(CO)_4$ bei Überschreitung des Dampfdruckes.

Die Übereinstimmung der K-Werte für gleiche Temperatur ist keine glänzende. Es ist jedoch in Erwägung zu ziehen, dass insbesondere durch die Rechenoperation der Potenzierung die Beobachtungsfehler stark vergrössert werden. Am ungünstigsten sind in dieser Beziehung extreme Verhältnisse — sehr weitgehende Bildung oder nahezu vollständige Zersetzung — gestellt; hier ist darum öfters die Berechnung von K unterblieben.

In der folgenden Tabelle gebe ich eine Zusammenstellung der nach $\frac{x^4}{a-x}$ berechneten Gleichgewichtskonstanten[2]).

Tabelle 4. Gleichgewichtskonstanten (aus Tabelle 3).

	K für					
v	20°	30°	50°	70°	90°	110°
33·0			26220			
63·2			22200	312000		
121·5			21100	313000		
168·2	293	1520	26300	322000	4 640000	
182·6			23400	307000	4 420000	
249·3			21900	260000	4 010000	
309·4		1480	25000	321000	4 080000	47 700000

Untereinander gut übereinstimmende, aber höhere Werte als bei Tabelle 3 wurden erhalten in Versuchen, bei denen angeätztes und schwach vernickeltes Nickelblech zur Verwendung gelangte.

---

[1]) Die Berechnung von x aus $\frac{x^4}{a-x}$ bei gegebenem a geschah auf dem Wege des Probierens.

[2]) Um grosse Zahlen zu vermeiden, werden sonst nur die dekadischen Logarithmen von K verzeichnet.

Tabelle 5.

Schwach vernickeltes Nickelblech. Füllung mit CO. $\vartheta = 70^\circ$.

a	P	p		Zersetzung	log K	Dauer
215·0	270·0	↑ 718·0 ↓ 723·0	720·5	54·1%	6·408	4 Tage
119·3	150·0	↑ 493·6 ↓ 495·2	494·4	76·7	6·395	3 „
53·5	67·3	↑ 260·2 ↓ 261·6	260·9	95·8	[6·499]	3 „

Aus log $K = 6·401$ ber. 95·2

Ich führe weiter ein Anzahl Versuche an, die mit elektrolytisch hergestelltem Nickel ausgeführt wurden. Das Blech war sehr gleichmässig und glatt[1]), die angewandte Menge betrug 50 g, mit einer Oberfläche von gegen 6000 qcm. Das Gefäss wurde stets mit $Ni(CO)_4$ gefüllt, so dass sich auf dem Blech Nickel von vielleicht abweichender Beschaffenheit niederschlagen musste. Trotzdem stimmen die Versuche gut miteinander überein. Möglicherweise ist diese Thatsache wie auch die beobachtete rasche und gute Einstellung auf einige Tropfen Quecksilber zurückzuführen[2]), die durch ein Versehen in das Reaktionsgefäss geraten waren. Die Zersetzung ging weiter als bei den Versuchen von Tabelle 1, 2, 3. Die Adsorption von $Ni(CO)_4$ war ihrem absoluten Betrage nach sehr gering, wie Erhitzung bis zu vollständiger Zersetzung zeigte.

Tabelle 6.

Elektrolytisches Nickel (und Amalgam). Füllung mit $Ni(CO)_4$.

1. Füllung bei 22·5°. $P = 300·2$. $a = 277·3$.

ϑ	P	p		Zersetzung	log K
50°	328·3	↓ 695·2		37·2%	5·814
60	338·4	↓ 822·5		47·7	6·324
70	348·5	↑ 974·0 ↓ 976·2	975·1	59·9	6·837
80	358·7	↓ 1118·2		70·6	7·255
90	368·9	↑ 1286·0		82·9	7·767

Dauer: 5 Tage.

2. Füllung bei 21·0°. $P = 269·0$. $a = 249·8$.

ϑ	P	p		Zersetzung	log K
70°	313·9	↑ 901·3 [3]) ↓ 899·9	900·6	62·3%	6·794

Dauer: 5 Tage.

[1]) Über die Verschiedenheiten des elektrolytischen Nickels siehe Langbein, Galvanische Metallniederschläge 141.

[2]) Über den eigentümlichen Einfluss des Quecksilbers siehe S. 72.

[3]) Es zeigt sich hier die selten beobachtete Erscheinung, dass von höherer Temperatur aus ein etwas niedrigerer Druck erreicht wird als von tieferer.

3. Füllung bei 25°. $P = 225{\cdot}2$. $a = 206{\cdot}3$.

ϑ	P	p		Zersetzung	log K
50°	244·1	↑ 579·5 ↓ 575·8	577·6	45·5%	5·841
70	259·3	↑ 796·5 ↓ 797·7	797·1	69·1	6·813
90	274·4	↑ 1010·2		89·4	7·722

Dauer: 5 Tage.

4. Füllung bei 23·5°. $P = 218{\cdot}2$. $a = 200{\cdot}9$.

ϑ	P	p	Zersetzung	log K
50°	237·7	↑ 574·8	47·3%	5·885

Dauer: 1 Tag.

5. Füllung bei 50°. $P = 213{\cdot}8$. $a = 180{\cdot}6$.

ϑ	P	p	Zersetzung	log K
50°	213·8	↑ 528·7	49·0%	5·824
18	192·6	↓ 319·3	21·9	4·259
14·5	189·9	↓ 294·5	18·3	3·914

Dauer: 20 Tage.

6. Füllung bei 21·5°. $P = 158{\cdot}8$. $a = 147{\cdot}2$.

ϑ	P	p		Zersetzung	log K
50°	147·2	↓ 460·5		54·8%	5·803
70	185·0	↑ 627·4 ↓ 628·0	627·7	79·7	6·805
90	195·8	↑ 752·0 ↓ 753·5	752·8	94·1	[7·697]
100	201·2	↑ 795·0		98·4	—

Dauer: 8 Tage.

7. Füllung bei 40°. $P = 118{\cdot}0$. $a = 102{\cdot}9$.

ϑ	P	p	Zersetzung	log K
40°	118·0	↑ 308·2	54·3%	5·291

Dauer: 1 Tag.

8. Füllung bei 24°. $P = 115{\cdot}9$. $a = 106{\cdot}5$.

ϑ	P	p	Zersetzung	log K
50°	126·0	↑ 377·8	66·6%	5·852

Dauer: 1 Tag.

9. Füllung bei 30°. $P = 106{\cdot}8$. $a = 96{\cdot}2$.

ϑ	P	p	Zersetzung	log K
30°	106·8	↑ 246·5	43·5%	4·752

Dauer: 2 Tage.

10. Füllung bei 24°. $P = 78{\cdot}5$. $a = 72{\cdot}1$.

ϑ	P	p		Zersetzung	log K
30°	80·1	↓ 204·3		50·2%	4·744
50	85·4	↓ 283·6		77·4	5·773
70	90·7	↑ 349·6 ↓ 350·4	350·0	95·4	[6·819]
90	96·0	↓ 382·0		99·3	—
99·5	98·2	↑ 395·3		100·5	—

Dauer: 6 Tage.

11. Füllung bei 22·5°. $P = 68{\cdot}0$. $a = 62{\cdot}8$.

ϑ	P		p	Zersetzung	log K
50°	74·3	↑	261·8	84·1%	[5·903]
99	85·7	↑	343·3	100·2	—

Dauer: 1 Tag.

12. Füllung bei 23·5°. $P = 33{\cdot}1$ $a = 30{\cdot}4$.

ϑ	P		p		Zersetzung	log K
50°	36·0	↕	136·8 137·5	137·1	93·8%	[5·534]

Mittelwerte: log K für

30°	50°	70°	90°
4·748	5·829	6·812	7·745

Aus den Mittelwerten für 50° und 70° wurde die Zusammensetzung des Gasgemisches im Gleichgewichtszustande zurückberechnet und mit den gefundenen Werten verglichen.

Tabelle 7.

ϑ	a	Zers., gef.	Zers., ber.	Differenz.	
50°	30·4	93·8%	96·4%	−2·6%	= 3·0 mm
	62·8	84·1	82·7	+ 1·4	3·1
	72·1	77·4	78·7	− 1·3	3·3
	106·5	66·6	66·0	+ 0·6	2·2
	147·2	54·8	55·4	− 0·6	3·8
	180·6	49·0	49·2	− 0·2	0·4
	200·9	47·3	46·0	+ 1·3	8·8
	206·3	45·5	45·2	+ 0·3	1·9
	277·3	37·2	37·5	+ 0·3	2·3
70°	72·1	95·4	95·2	+ 0·2	0·3
	147·2	79·7	80·0	− 0·3	1·0
	206·3	69·1	69·1	—	—
	249·8	62·3	62·9	− 0·6	4·4
	277·3	60·0	59·3	+ 0·7	6·4

Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Fig. 8 bedarf keiner Erläuterung.

In einem Falle, wo einige Tropfen Quecksilber in ein Gefäss gelangt waren, das lediglich durch Zersetzung von $Ni(CO)_4$ mit Nickelmetall ausgestattet worden war, stellte sich das Gleichgewicht auch verhältnismässig gut ein. doch ging hier die Zersetzung nicht so weit wie bei den Versuchen der Tabelle 6. Der Versuch nahm eine geraume Zeit in Anspruch und erstreckte sich über den Temperaturbereich 11·3 bis 99,3°[1].

[1] Zur Erklärung des Mangels an Planmässigkeit bei der Temperatureinstellung diene die Bemerkung, dass dieser Versuch der erste „gehende“ war.

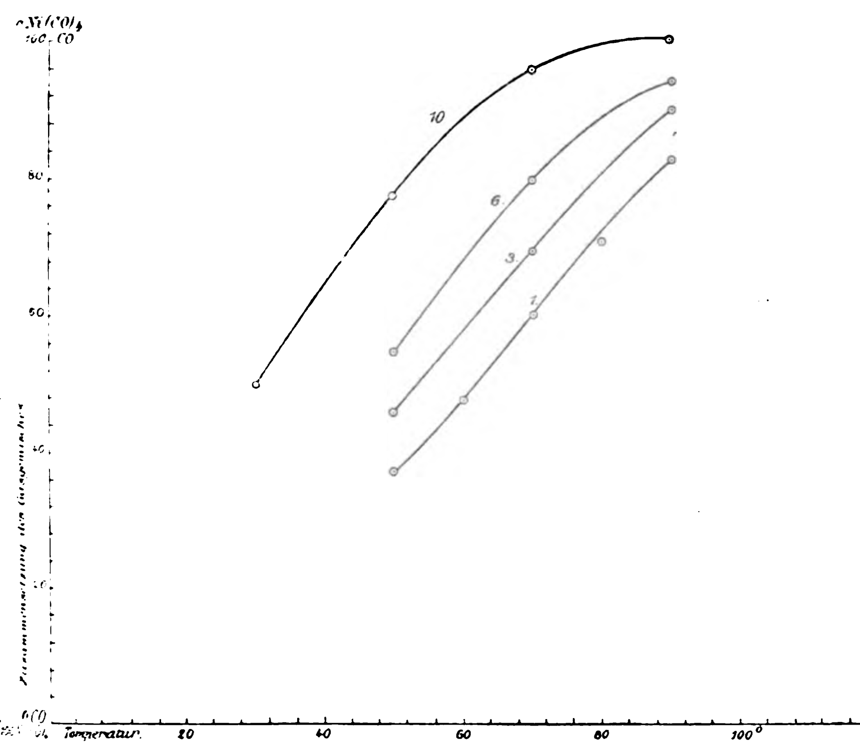


Fig. 8.
(Die Ziffern beziehen sich auf Tabelle 6.)

Tabelle 8. Dauerversuch. $a = 128{\cdot}8$.

A. Empirische Daten:

Zeit	Temperatur	P	p	Zersetzung
6. Sept.	18·3	137·5	137·5	—
7. Sept. 12h	17·1	136·9	156·0	4·6
6h	59·0	156·7	264·0	22·7
8. Sept. 10h	62·0	158·2	411·0[1])	53·4
2h	70·5	162·4	468·0	62·9
10. Sept. 12h	70·4	162·1	470·5	64·5
6h	48·0	151·6	327·9	38·9
11. Sept. 12h	32·7	144·3	253·2	25·0
6h	29·8	143·9	239·1	22·2
12. Sept. 12h	29·8	143·9	239·3	22·2
6h	50·2	152·6	335·9	40·1
13. Sept. 12h	50·2	152·6	337·9	40·5
4h	72·0	162·9	488·4	66·4
6h	80·0	166·7	545·2	75·6

[1]) Die stark gedruckten Zahlen gelten als Werte für Gleichgewichtszustände.

Zeit	Temperatur	P	p	Zersetzung
14. Sept. 12h	65·8	160·0	445·5	59·3
2h	81·0	167·2	553·2	76·9
6h	80·0	166·7	546·7	75·9
15. Sept. 9h	35·9	145·8	266·1	27·2
12h	35·0	145·4	263·1	26·7
2h	31·5	144·7	254·0	25·1
21. Sept.	14·5	135·7	192·0	13·8
6. Okt.	16·1	136·5	195·5	14·3
20. Okt.	11·3	134·2	183·6	12·2
26. Okt.	94·0	173·0	624·9.	87·0
27. Okt.	84·1	168·6	574·1	80·2
	90·0	171·3	610·0	85·4
	99·3	175·8	655·8	90·8
30. Okt.	62·0	158·2	413·0	53·9
2. Nov.	31·3	—	366	—
3. Nov.	31·3	—	357	—
5. Nov.	34·1	—	354	—
	48·2	—	386	—
	55·6	—	412	—
6. Nov.	59·1	—	474	—
	63·0	—	495	—

Am 2. November trat aus unbekannten Gründen eine Hemmung ein, die auch bei nachfolgenden Versuchen bestehen blieb, so dass der Apparat erneuert werden musste. Im Gefäss wurde Nickelamalgam gefunden.

B. Gleichgewichtszustände.

ϑ	P		p		Zersetzung	log K
11·3°	134·2	↓	183·6		12·2%	2·719
14·5	135·7	↓	192·0		13·8	2·924
16·1	136·5	↑	195·5		14·3	3·040
29·8	143·9	↓	239·3		22·2	3·812
32·7	144·3	↓	253·2		25·0	4·021
35·0	145·4	↓	263·1		26·7	4·165
35·9	145·8	↓	266·1		27·2	4·199
48·0	151·6	↓	327·9		38·9	4·874
50·2	152·6	↑	337·8		40·1	4·975
62·0	158·2	↑	411·0	412·0	53·5	5·575
		↓	413·0			
65·8	160·0	↓	445·5		59·3	5·792
70·4	162·1	↑	470·5		64·5	5·948
72·0	162·9	↑	488·4		66·4	6·071
80·0	166·7	↑	545·2	545·9	75·7	6·443
		↓	546·7			
81·0	167·2	↑	553·2		76·9	6·485
84·1	168·6	↓	574·1		80·2	6·622
90·0	171·4	↑	610·0		85·4	6·859
99·3	175·8	↑	655·8		90·8	7·178

Fig. 9 stellt die Abhängigkeit der Zersetzung von der Temperatur dar: die Kurve zeigt denselben Charakter wie die Kurven der Figuren 6 und 8.

In Bezug auf die Höhe der Zersetzung ordnet sich Tabelle 8 ein zwischen Tabelle 4 und 5. Die K-Werte oberhalb 80° sind der extremen Lage des Gleichgewichts wegen einigermassen unsicher.

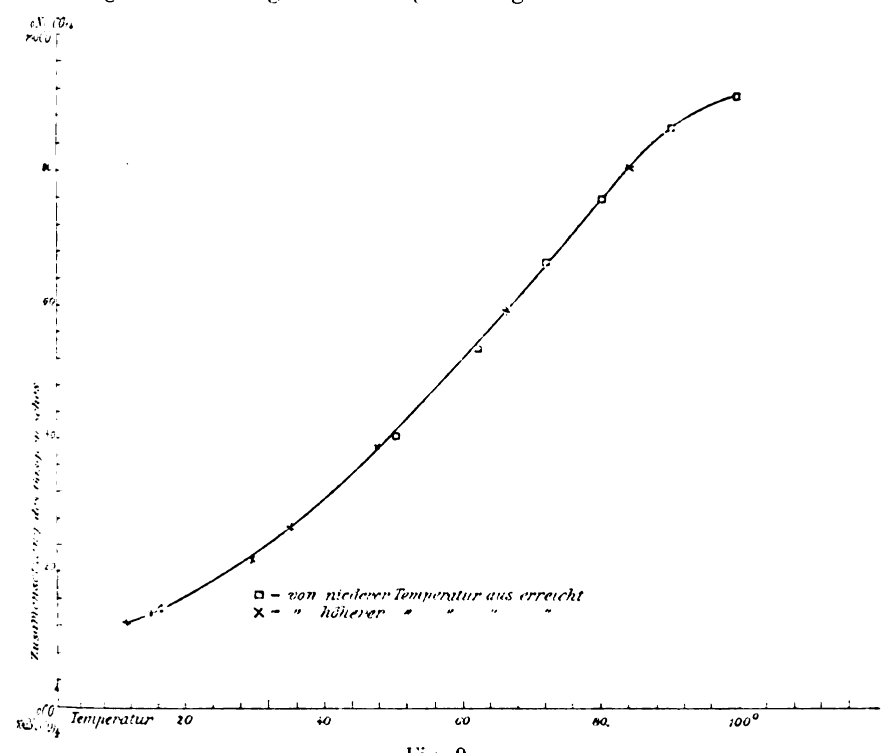


Fig. 9.
Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur. Zu Tabelle 8.

Der Vollständigkeit wegen sei angeführt, dass ich bei einigen Bildungsversuchen in anderen Gefässen annähernd dieselben Gleichgewichtskonstanten erhalten habe:

a	ϑ	$4P$	p	Bildung	log K	Bemerkungen[1]
109·7	18·0°	467·6	170·8	84·6%	3·002	Elektrol. *Ni*
203·4	30·1	903·0	553·0	82·3	4·064	Vernick. Blech
158·8	30·0	705·0	277·5	80·5	3·828	Elektrol. *Ni*
236	70·0	1186	690·5	55·7	5·958	Vernick. Blech
236	90·0	1255	962·0	31·1	6·976	" "
223	90·0	1200	934·0	29·0	6·980	" "

[1] Ob in diesen Fällen auch geringe Spuren von Quecksilber in das Reaktionsgefäss gelangt waren, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen.

Aus dem Mitgeteilten geht deutlich hervor, das mit verschiedenartigem Nickel (Pulver, Amalgam, angeätztes Blech, glattes elektrolytisches Blech) verschiedene Gleichgewichtskonstanten, berechnet nach der Formel:

$$K = \frac{x^4}{a - x}$$

erhalten werden, und zwar in dem Sinne, dass bei feinem Nickelstaub die Zersetzung unter sonst gleichen Bedingungen am geringsten ist. Es fragt sich nun, wie diese Erscheinung mit unseren Vorstellungen über die Beteiligung fester Körper am Gleichgewicht vereinbar ist.

Da der Gleichgewichtszustand von der freien, zur Arbeitsleistung verwendbaren Energie eines Systems abhängt, so weist die Verschiedenheit der Konstanten bei ungleicher Beschaffenheit der festen Phase hin auf Unterschiede der freien Energie der einzelnen Nickelmodifikationen. Die Veränderlichkeit von K wird verständlich, wenn man beachtet, dass unter K der Ausdruck:

$$\frac{C_{CO}{}^4}{C_{Ni(CO)_4}}$$

zu verstehen ist. Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt aber unmittelbar nur, dass der Wert:

$$\frac{C_{Ni} \cdot C_{CO}{}^4}{C_{Ni(CO)_4}}$$

konstant ist. Lediglich dadurch, dass in gewohnter Weise die aktive Masse des Nickels für alle Fälle = konstant gesetzt wird, gelangt man zu der Annahme, dass der Ausdruck:

$$\frac{C_{CO}{}^4}{C_{Ni(CO)_4}}$$

unter allen Umständen für eine gegebene Temperatur denselben Wert haben müsse. Wenn nun, wie oben nachgewiesen:

$$\frac{C_{CO}{}^4}{C_{Ni(CO)_4}}$$

für verschiedene Nickelfüllung ungleich ist, so folgt, dass die anfängliche Voraussetzung einer absoluten Konstanz der Wirksamkeit des Nickels (s. Seite 20) unzutreffend ist. C_{Ni}, die aktive Menge (der „Dampfdruck") des Nickels ist demnach mit der Beschaffenheit des Metalles veränderlich; sie ist am grössten da, wo die niedrigsten Zersetzungswerte erhalten wurden, am kleinsten in den entgegengesetzten Fällen, und um die „wirkliche" Gleichgewichtskonstante

$$[K] = \frac{C_{CO}^4 . C_{Ni}}{C_{Ni(CO)_4}}$$

zu erhalten, müsste der Ausdruck:

$$K = \frac{x^4}{a - x} = \frac{C_{CO}^4}{C_{Ni(CO)_4}}$$

noch mit einem je nach dem Energiegehalt des Nickels variablen — unbekannten — Faktor C_{Ni} multipliziert werden.

Fragt man nun, worin der verschiedene Energiegehalt seine Quelle haben könne, so liesse sich zunächst an die Existenz allotroper — d. h. mit verschiedener Energie ausgestatteter — Nickelformen denken, wie beispielsweise zwei allotrope Modifikationen des Zinns bekannt sind, die nach Messungen von Cohen und van Eijk[1]) verschiedene elektromotorische Kraft besitzen. Etwas Ähnliches kann man freilich vom Nickel nicht sagen; man müsste denn annehmen, dass z. B. elektrolytisch hergestelltes Nickel nicht dieselbe Energie besitze wie gewalztes technisches Nickel, dieses wieder nicht dieselbe wie durch Reduktion von Nickeloxyd in der Hitze entstandenes Metall u. s. f., wie Berthelot[2]) an folgenden Silbermodifikationen nicht nur verschiedene Amalgamierungswärme, sondern auch ungleiche elektromotorische Wirksamkeit beobachtet hat:

1. Blattsilber, gehämmert.
2. Dasselbe, auf 500—550° erhitzt.
3. Silber, durch Kupfer niedergeschlagen, getrocknet bei gewöhnlicher Temperatur, bezw. bei 120°.
4. Dasselbe, aber erhitzt auf beginnende Rotglut.
5. Krystallisiertes Silber, in Nädelchen, durch Elektrolyse erhalten.

Dass Amalgame, auch gesättigte, sich hinsichtlich ihrer freien Energie von dem reinen Metall unterscheiden können, unterliegt keinem Zweifel, insbesondere nach den Beobachtungen von Richards und Lewis[3]) über die elektromotorische Kraft von Amalgamen; es kann also nicht befremden, wenn mit Amalgam — vielleicht noch von variabler Konzentration — andere (höhere) Zersetzungswerte sich ergeben als mit blossem Metall.

Dazu kommt aber noch ein weiterer Umstand, der vielleicht die wichtigste Rolle spielt und besonders die Versuche mit Nickelpulver betrifft: die Beteiligung der Oberflächenenergie, die „bei feiner

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 601 (1899).

[2]) Ann. Chim. Phys. (7) **22**, 307 (1901); **23**, 49 (1901).

[3]) Diese Zeitschr. **20**, 1 (1899).

Verteilung einen messbaren Bruchteil der Gesamtenergie bildet"[1]). Der Einfluss der Oberflächenspannung auf das chemische Gleichgewicht, den bereits Gibbs[2]) theoretisch abgeleitet hat, ist zuerst von Ostwald[3]) — an dem Beispiele des Quecksilberoxyds im Gleichgewicht mit Bromkalium — experimentell nachgewiesen worden; in einem anderen Falle hat Hulett[4]) die Abhängigkeit des Löslichkeitsgleichgewichts von der Korngrösse geprüft.

Hinsichtlich des Nickelkohlenoxyds ist zu erwarten, dass feinstes Nickelpulver sich mit dem grössten Faktor an dem Zustandekommen des Gleichgewichts beteiligt, während gröberes Pulver und Blech infolge geringerer Oberflächenenergie einen kleineren „Dampfdruck" besitzen und darum zu höheren Zersetzungswerten führen[5]). Diese Voraussetzung wie die vorhergehende Betrachtung über die Wirksamkeit von Amalgam wird durch das Experiment in groben Umrissen bestätigt, ohne dass es jedoch möglich erscheint, die Beziehung zwischen freier Energie und chemischer Wirksamkeit im einzelnen quantitativ streng zu verfolgen. Hierzu wäre es nötig, die verschiedenen Nickelformen planmässig a. nach ihrer elektromotorischen Wirkung[6]), b. nach ihrer Beteiligung am Gleichgewicht zu untersuchen: eine — wohl ziemlich schwierige — Aufgabe, die eine besondere Behandlung verlangt.

Ob ausser den angeführten Umständen (Auftreten allotroper Formen, Amalgambildung, Einfluss der Oberflächenenergie) noch andere Bedingungen das Gleichgewichtsverhältnis bestimmen können, bleibe dahingestellt; insbesondere sei die Frage offen gelassen, ob etwa Spuren frem-

---

[1]) Ostwald Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **1**, 2302.

[2]) Thermodynamische Studien. Übersetzt von Ostwald. S. 258 ff.

[3]) Diese Zeitschr. **34**, 495 (1900). Hier wird zugleich hervorgehoben, dass „dieser Umstand — die Beteiligung der Oberflächenenergie — nunmehr in allen Fällen beachtet werden muss, in denen feste Körper an einem Phasengleichgewicht beteiligt sind." Siehe auch Bredig, Eders Jahrbuch **13**, 357 (1899).

[4]) Diese Zeitschr. **37**, 385 (1901). Vergl. auch Ostwald, Grundlagen der analyt. Chemie 23 ff., sowie Nernst, Theoretische Chemie 432.

[5]) Die Beteiligung der Oberflächenenergie erfordert — worauf mich Herr Dr. Brauer freundlichst aufmerksam machte — eine gewisse Erweiterung des Phasengesetzes, indem sie die Zahl der Freiheiten um **1** vermehrt: es ist dann $P + F = B + 3$, wo P die Zahl der Phasen, F der Freiheiten und B der Bestandteile bedeutet.

[6]) Falls sich der Bestimmung der elektromotorischen Kraft verschiedener Nickelmodifikationen zu grosse Schwierigkeiten entgegenstellen, müssten als Ersatz thermochemische Messungen eintreten, da ja offenbar Unterschieden der freien Energie Verschiedenheiten der Gesamtenergie korrespondieren.

der Stoffe, die von der Oberflächenschicht des Nickels besonders bereitwillig absorbiert werden, diese — durch Erniedrigung des Dampfdruckes des Nickels — in ihrer chemischen Wirksamkeit beeinträchtigen können, ohne dass, bei der möglicherweise unendlich langsamen Diffusion dieser Stoffe ins Innere der festen Phase, dieses Innere (der Hauptteil des Nickels) verändert würde.

Komplizierte und anormale Fälle.

Einigermassen verwickelt werden die Verhältnisse dadurch, dass in den meisten Fällen das im Reaktionsgefäss enthaltene Nickel keine einfache gleichartige Masse darstellt, sondern aus verschiedenartigen Teilen besteht. Folgende Hauptkombinationen lassen sich unterscheiden:

1. Pulver von verschiedener Korngrösse.
2. Blech und eingefülltes, durch Reduktion von NiO entstandenes Nickelpulver.
3. Blech und durch Zersetzung von $Ni(CO)_4$ erhaltenes, auf dem Blech abgeschiedenes Nickel (schwach vernickeltes Blech)[1].
4. Pulver und Amalgam.
5. Blech und Amalgam.
6. Pulver, Blech und Amalgam.

Es liegt nahe, anzunehmen, dass hier gewisse Konflikte eintreten müssen, indem jede Modifikation sich in ihrer Weise am Gleichgewicht beteiligen will. Da aber, wie unten ausgeführt werden soll, das mit grösserem Energiegehalt begabte Nickel zugleich das geschwinder reagierende ist[2], so lässt sich wohl erwarten, dass im allgemeinen die Form mit dem grössten Energieinhalt für die Einstellung des Gleichgewichts massgebend ist. Füllt man ein Gefäss, das wenig Pulver von ungleicher Korngrösse enthält, mit CO, so wird ohne Zweifel der feinste Nickelstaub zuerst aufgezehrt. Bei nachfolgenden Versuchen muss sich das Kohlenoxyd an gröberes Pulver wenden, und die Gleichgewichtseinstellung muss vermöge des geringeren Energiegehaltes des groben Pulvers eine andere, die Zersetzung eine weitergehende sein, zumal wenn das Kohlenoxyd in grösserer Konzentration eingefüllt ist und demnach eine grössere Menge

[1]) Wie rasch etwa das möglicherweise zunächst entstandene Nickel von grösserem Energiegehalt (unbeständige Form) infolge Berührungswirkung (Keimwirkung) des vorhandenen stabileren Metalles in diese Form übergeht, entzieht sich völlig der Kenntnis. Vergl. Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie 185.

[2]) Vergl. S. 55.



Nickel beansprucht. Drei aufeinanderfolgende Versuche, in der genannten Weise angestellt, scheinen diese Annahme zu bestätigen, wie das Anwachsen von K zeigt.

	a	ϑ	p		log K	Dauer
1.	52·8	50°	↑ 146·0	147·1	3·917	
			↓ 148·4			
		70°	↑ 201·0	202·0	4·993	2 Tage
			↓ 203·0			
2.	206·5	50°	↑ 400·0	404·5	4·407	
			↓ 409·0			
		70°	↓ 547		(unter) 5·407	12 Tage
3.	128·8	70°	↑ 385		zwischen 5·244	
			↓ 418		und 5·542	5 Tage

In zwei Fällen habe ich einen Gasinhalt erst mit blossem technischen Nickelblech, sodann mit der Kombination: Blech — neu entstandenes Nickel ins Gleichgewicht zu bringen gesucht, und es scheint, als ob thatsächlich ein Unterschied der Gleichgewichtseinstellung vorhanden wäre.

Das Verfahren war folgendes:

Ein Gefäss mit Nickelblech wurde mit CO gefüllt und auf 60° erwärmt. Die während der Erwärmung fortschreitende Bildung von $Ni(CO)_4$ dauerte dann bei konstant gehaltener Temperatur an; der Vorgang wurde beobachtet, bis keine merkliche Druckänderung mehr stattfand (Ables. 1). Dann wurde das Gefäss auf Zimmertemperatur abgekühlt und bei dieser Temperatur gegen drei Tage erhalten, wobei eine weitergehende Vereinigung von CO und Ni stattfand. Darauf erwärmte ich das Gefäss abermals auf 60° und wartete das Eintreten des Gleichgewichts von der Zersetzungsseite ab (Ables. 2); zur Kontrolle wurde alsdann noch auf höhere Temperatur erhitzt, wieder abgekühlt auf 60° und von neuem die Gleichgewichtseinstellung beobachtet (Ables. 3). Die Ablesungen 2 und 3 stimmen nahe überein, während 1 trotz langer Versuchsdauer grössere Zersetzung anzeigt. Man kann hieraus den Eindruck erhalten, dass dann, wenn neben dem Nickelblech noch eine geringe Menge Nickel von höherer Wirksamkeit vorhanden ist, die Zersetzung nicht so weit geht als ohne diese Menge. Völlige Sicherheit geben allerdings die Versuche nicht, da der (wirkliche oder vermeintliche) Gleichgewichtszustand von Ables. 1 nur einseitig erreicht wurde und darum immerhin der höhere Druckwert mangelhafter Ausdauer des Experimentators zugeschrieben werden könnte. Näheres zeigt die folgende Zusammenstellung.

	Versuch I.	Versuch II.
Füllungstemperatur	20°	15°
$4P$	560 mm	932 mm
a	130·4	221·0
Während Erwärmung auf 60° gebildet gegen	10% $(Ni(CO)_4$	15%
Zeitdauer der ersten Einstellung	14 Tage[1])	32 Tage[1])
p_1	533·0	766·6
Betrag der Bildung	21·7% $Ni(CO)_4$	38·5%
$\log K_1$	**6·588**	**6·602**
Bei Zimmertemperatur gehalten	3 Tage	4 Tage
Betrag der Bildung	45·2%	56·6%
Einstellungszeit nach Erwärmung auf 60°	1 Tag	1 Tag
p_2	483·0	691·5
Durch Zersetzung von $Ni(CO)_4$ entstand. Nickel	5 mg	6 mg
Unzersetztes $Ni(CO)_4$	32·9%	47·8%
Bei Erwärmung auf 68° blieb unzersetzt	30·1%	46·4%
Abermalige Einstellung auf 60°; Zeitdauer	1 Tag	1 Tag
p_3	484·0	693·1
$NiCO_4$ nach Ablesung 3	32·6%	47·6%
Mittelwert von p_2 und p_3	483·5	692·3
Hierfür berechnet $\log K_2$	**6·169**	**6·227**

Anmerkung. Wenn für die Gestaltung des Gleichgewichts das Nickelmetall mit dem grössten Gehalt an freier Energie zunächst ausschlaggebend ist, so ist damit doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich das im „Gleichgewicht" befindliche System mit der Zeit allmählich unter Energieverlust verändert. Im Falle 1 (Pulver von verschiedener Korngrösse) kann man beispielsweise nach Analogie der Lösungserscheinungen annehmen, dass nach und nach eine Vergröberung des Kornes mit entsprechender Gleichgewichtsverschiebung stattfindet[2]). Aus thermodynamischen Gründen folgt ja allgemein, dass zuletzt das System mit der geringsten freien Energie entsteht, dass also alle Nickelformen von grösserem Energiegehalt auf dem Wege der Umwandlung oder der Destillation allmählich in die beständigste, d. h. in die mit dem geringsten Potential behaftete Form übergehen müssen, wobei auch das Gleichgewichtsverhältnis sich demgemäss ändert. Bei der jedenfalls äusserst geringen Geschwindigkeit dieses Vorganges ist jedoch kaum Aussicht vorhanden, die allmähliche Änderung messend zu verfolgen. Vielleicht erfolgt sie so langsam, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung des bei gewöhnlicher Temperatur ja auch instabilen Kohlenoxyds in CO_2 und C in gleiche Grössenordnung fällt; der wirkliche Ruhezustand, dem das System — in unendlich langer Zeit — zustrebt, würde dann im wesentlichen sich darstellen als ein Zusammensein von Nickel (beständigste Form), Kohlendioxyd und Kohle.

Ziemlich unübersichtlich gestalten sich die Verhältnisse, wenn die Nickelmodifikation mit höherem Potential nur in äusserst

---

[1]) Es wurde so lange gewartet, bis die Druckänderung pro Tag nur noch Bruchteile eines mm betrug. [2]) Vergl. Ostwald, Grundlagen der analyt. Chemie 14. — Lehrbuch der allgem. Chemie 2[2], 294.



geringer Menge vorhanden ist. Bekanntlich dürfen sehr kleine Massen nicht ebenso wie solche von erheblicher Grösse behandelt werden[1]), und es kann in solchen Fällen wohl auch das Mengenverhältnis der festen Phase in Betracht kommen[2]).

Folgende Beobachtungen könnten in dieser Richtung ausgelegt werden: Ein Gefäss mit frischem Nickelblech war mit CO gefüllt worden; bei niederer Temperatur wurde die Bildung von so viel $Ni(CO)_4$ abgewartet, dass bei Erhitzung auf 70° Zersetzung eines Teiles eintreten musste. Die Menge des durch Zersetzung entstandenen „neuen" Nickels konnte berechnet werden; sie betrug in drei aufeinanderfolgenden Versuchen:

1.	2·5 mg
2.	9
3.	14

Die Beobachtung des Gleichgewichtes ergab folgendes:

	ϑ	α	p		log K
1.	70°	215·0	↑ 718·0 ↓ 723·0	720·5	6·408
2.	70°	119·3	↑ 493·6 ↓ 495·2	494·4	6·395
3.	70°	228·9	↑ 729·3 ↓ 734·0	731·7	6·238

Dauer: 9 Tage.

Versuch 1., bei welchem am wenigsten „neues" Nickel vorhanden ist, zeigt die stärkste Zersetzung.

Ziemlich rätselhaft sind mehrfach beobachtete Erscheinungen, die den Charakter von Gleichgewichtsüberschreitungen mit nachfolgender Umkehr tragen[3]). Die Versuche sind ausgeführt mit stark beanspruchtem, langsam reagierendem Nickelblech. Das Reaktionsgefäss wurde bei niederer Temperatur mit Kohlenoxyd gefüllt und hierauf erwärmt. Während der Erwärmung schritt die Bildungsreaktion zunächst vorwärts, um bei weiterer Temperatursteigerung aber einer beginnenden Zersetzung Platz zu machen. Wurde dann die erreichte hohe Temperatur konstant gehalten, so nahm der Druck allmählich ab; es war also von neuem die Bildungsreaktion eingetreten.

Zur Erläuterung dienen folgende Angaben:

[1]) Gibbs, Studien 89. — Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2[2], 302.

[2]) Vergl. Horstmann, Diese Zeitschr. 6, 1 f. (1890).

[3]) Vergl. hierzu Nernst, Theoretische Chemie 206.

1. Versuch. $4\,P_{19^0} = 962$ mm. $a = 224.8$		$Ni(CO)_4$
Innerhalb eines Tages bei Zimmertemperatur gebildet		51·2%
Erwärmung auf 50° (gegen 2 Stunden) ergab	$p =$ 738 mm	= 40·9
50° 2 Tage konstant erhalten: Druckabnahme auf	675	48·7
Erwärmung auf 60° liess den Druck steigen bis	711	46·9
60° 3 Tage konstant erhalten: Druckabnahme auf	672	51·6

Dabei ist die Reaktion noch nicht zu Ende; vom 1.—2. Tage betrug $\Delta p = 15$ mm vom 2.—4. Tage = 24 mm.

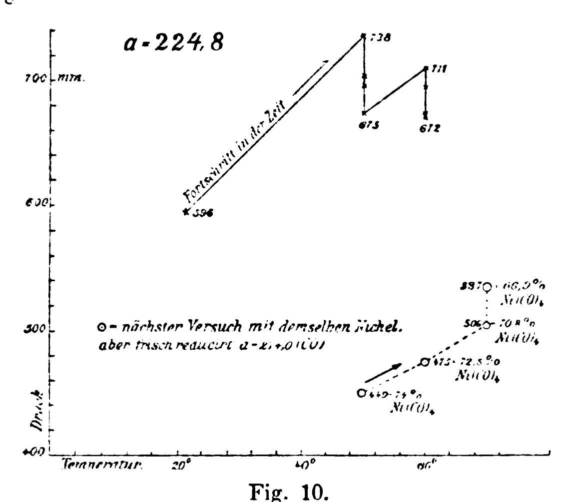


Fig. 10.
Scheinbare Überschreitung des Gleichgewichts mit nachfolgender Umkehr.

Ein anschauliches Bild giebt Fig. 10; zu Vergleichszwecken ist der nachfolgende Versuch mit verzeichnet, bei welchem dasselbe, aber von neuem mit Wasserstoff bei gegen 300° behandelte Nickel verwendet wurde, dieser Versuch zeigt reguläres Verhalten:

$a = 214$		$Ni(CO)_4$
An einem Tage bei 17° entstanden		83·4%
Erwärmung auf 50°	$p =$ 448 mm	= 74·3
50° 1 Tag konstant	449	74·0
u. s. w.		

2. Versuch. $4\,P_{30^0} = 760$ mm. $a = 130·4$	p	$Ni(CO)_4$
Erwärmung auf 48°	564	10·8%
Weitere Erwärmung auf 60°	606	6·2
60° 14 Tage konstant	533	21·7[1])

3. Versuch. $4\,P_{15^0} = 932$ mm. $a = 221·0$		
Erwärmung auf 40°	891	15·9%
„ „ 55	935	15·9
„ „ 60	972	13·1
60° 32 Tage konstant	766·6	38·5[1])

[1]) Siehe S. 41.

Ein gewisses Interesse bieten auch Versuche, bei denen im Reaktionsgefäss sich wenig (nur durch Zersetzung von $Ni(CO)_4$ entstandenes) Nickel neben einer grösseren Menge hinübergetretenen Quecksilbers befand. Hier ging die Zersetzung schon bei mittleren Temperaturen ungewöhnlich weit — jedenfalls infolge der geringen Nickelkonzentration des vorhandenen Amalgams —, ohne dass jedoch der Vorgang vollständig irreversibel geworden wäre. Bestimmte Gleichgewichtszustände wurden indessen nicht beobachtet. Ich gebe einige Zahlen:

1. $Ni(CO)_4$ bei 11·3° eingefüllt. $a = 97·8$

t	ϑ	p	Zersetzung
1 Tag	50°	360	70·0%
2 Tage	75	450	87·0
3	98	532	100·2
	20	391	90·8
4	40	415	91·2
6	40	370	76·8
7	48	378	76·5

2. $Ni(CO)_4$ bei 4° eingefüllt. $a = 41·4$

t	ϑ	p	Zersetzung
15 Tage	50°	156·4	73·5%
18	60	189·4	91·6
19	71	202·0	96·1
20	97	225·0	99·8
23	59	196·0	96·0
24	60	198·8	97·8
25	51	192·4	97·5

In entgegengesetzter Richtung, nach der Seite weitgehender Bildung, bewegen sich zwei andere Versuche. Zur Verwendung gelangte angeätztes Nickelblech; das Gefäss wurde mit CO beschickt. Die Versuche sind dadurch charakterisiert, dass die Zersetzung mit steigender Temperatur nur wenig zunimmt.

Tabelle 9.

	a	ϑ	P	p		Zersetzung	log K
1.	214·0	32°	239·2	↑ 379 ↓ 381	380	19·0%	4·260
		50	253·0	↑ 463 ↓ 464	463·5	27·7	4·903
		70	269·1	↑ 533·5 ↓ 534·5	534·0	32·8	5·230

Dauer: 10 Tage. Für die Temperaturdifferenz 32—70° ist $\Delta \log K = 0·970$.

	a	ϑ	P	p		Zersetzung	log K
2.	123·6	32°	138·1	↑ 242 ↓ 248	245	25·8%	4·102
		50	146·3	↑ 298		34·6	4·619
		70	155·4	↑ 357		43·3	5·045

Dauer: 9 Tage. $\Delta \log K = 0·943$.

Ein Vergleich des zweiten Versuches mit dem der Tabelle 8 — von annähernd gleicher Gesamtkonzentration — zeigt die ungewöhnlich geringe Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur.

	2. Versuch. $a = 123·6$.	Versuch von Tab. 8. $a = 128·8$.
Zersetzung bei 32°	25·8%	24·0%
50	34·6	40·5
70	43·3	63·5

Es ist wahrscheinlich, dass bei den Versuchen der Tabelle 9 sich im Reaktionsgefäss Spuren von Fett befanden[1]. Nach Langbein[2]) greift heisses Fett Nickel an; andererseits habe ich beobachtet, dass an befetteten Stellen des Leitungsrohres die Abscheidung von Nickel aus $Ni(CO)_4$ bedeutend langsamer erfolgt. Wie allerdings das Gleichgewicht und seine Verschiebung mit der Temperatur von Fettteilchen beeinflusst werden sollte, ist schwer einzusehen.

Es soll nicht verschwiegen werden, dass bei einzelnen Bildungsversuchen K-Werte berechnet wurden, die zwar innerhalb der gewohnten Grenzen liegen, aber nicht genau in eine der angeführten Gruppen fallen. Da diese Versuche meist unter ungleichen Bedingungen — in verschiedenen Gefässen mit jedenfalls nicht völlig übereinstimmendem Nickelmaterial — angestellt sind, und da ausserdem der Endzustand hier gewöhnlich nur einseitig erreicht wurde, so wird auf eine Wiedergabe derselben verzichtet; ebenso übergehe ich die Fälle, wo von höherer und von niederer Temperatur aus, infolge irgend welcher störenden und hemmenden Einflüsse, stark voneinander abweichende Druckwerte erhalten wurden[3]).

Wenn überhaupt den bei der Gleichgewichtseinstellung auftretenden Unregelmässigkeiten einiger Platz eingeräumt worden ist, so ist dies hauptsächlich geschehen, um ein Bild zu geben von den mannigfachen Einflüssen, welche die Erforschung der Gesetzmässigkeit der Gleichgewichtsverhältnisse öfters in nicht geringem Masse erschweren.

Die Hauptergebnisse, die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Druck, von der Beschaffenheit des Nickels und von der Temperatur betreffend, werden durch die Mitteilungen der letzten Seiten nicht in Frage gestellt. Was den letzten Punkt, die Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur, anlangt, so verdient hervorgehoben zu werden, dass — abgesehen von den einigermassen problematischen Werten der Tabelle 9 — diese Verschiebung bei den verschiedenen Nickelformen in gleichmässiger Weise erfolgt. Durchweg nimmt die Zersetzun mit der Temperatur sehr rasch zu, wobei aber der absolute Betrag der Verschiebung nicht in allen Gruppen gleich ist. Näheres zeigt Tabelle 10, die eine Zusammenstellung der nach $K = \frac{x_0^4}{a - x_0}$ berechneten Gleichgewichtskonstanten für verschiedene Temperaturen

[1] In unmittelbarer Nähe des Reaktionsgefässes war ein Hahn angebracht.

[2]) Galvanische Metallniederschläge 141.

[3] Zwei Beispiele (mit noch mässigen Differenzen) sind auf S. 40 zu finden.

und ungleiche Beschaffenheit des Nickels enthält, wie auch Fig. 11. Auf die Bedeutung dieser Gleichgewichtsverschiebung ist im Folgenden noch einzugehen.

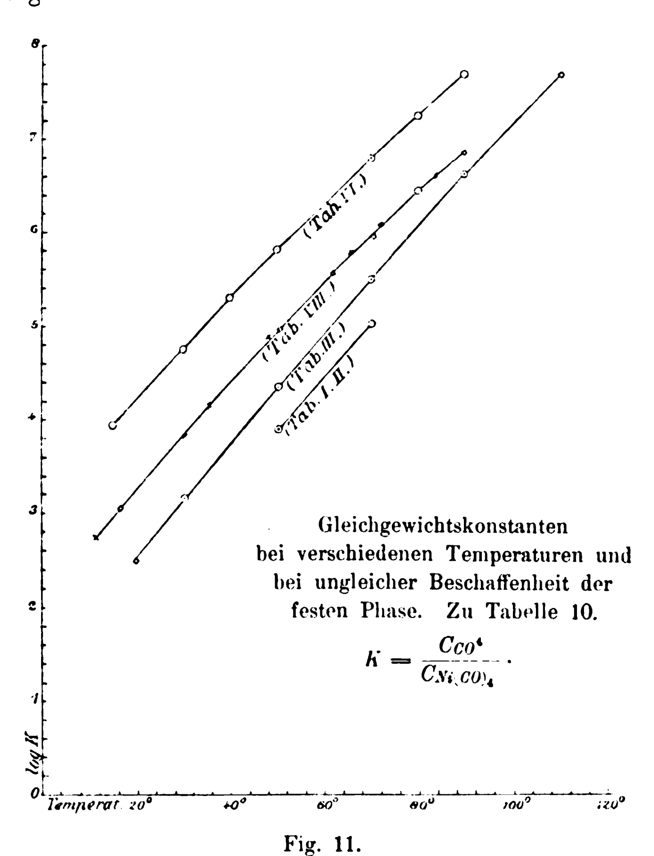


Fig. 11.

Tabelle 10.

	Gleichgewichtskonstanten $\left(\log \frac{x_0^4}{a - x_0}\right)$ für										$\Delta \log K$ für	
	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	50—70°	30—90°
1. Angeätztes Blech. S. 41.					6·597							
2. Elektrolytisches Blech + *Hg*. Tabelle 6.		4·748	5·291	5·829	6·324	6·812	7·255	7·745			0·983	2·997
3. Schwach vernickeltes Blech. Tabelle 5.						6·401						
4. Dasselbe Blech wie 1., aber vernickelt. S. 41.					6·198							

20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	50—70°	30—90°
5. Nickel aus $Ni(CO)_4 + Hg$. Tabelle 8.											
	3·820		4·970		5·938	6·443	6·859		7·678	0·968	3·034
6. Pulver (und Blech). Tabelle 3.											
2·467	3·177		4·374		5·484		6·631			1·110	3·454
7. Feines Pulver (und Blech). Tabelle 1.											
					5·092						
8. Ebenso. Tabelle 2.											
			3·917		4·992					1·075	

Thermochemisches.

Aus der Verschiebung der Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur lässt sich bekanntlich die Wärmetönung einer Reaktion berechnen. Für gasförmige Systeme gilt die van't Hoffsche Formel:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2}\text{ [1]},$$

oder die (für kleine Temperaturintervalle anzuwendende) integrierte Gleichung:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Hier bedeutet q die innere Wärme, welche entwickelt wird, falls sich das eine System — in Molen ausgedrückt — vollständig in das zweite System verwandelt: auf unseren Fall angewendet: die Wärme, welche entwickelt wird, wenn bei konstantem Volum 4 Mole CO mit 1 Mol Ni zu 1 Mol gasförmigem $Ni(CO)_4$ zusammentreten. K ist die Gleichgewichtskonstante, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante (1·96 cal. = 8·41 j).

Die Verbindungswärme von $Ni(CO_4)$ ist von Reicher[2]) aus der von ihm experimentell bestimmten Verbrennungswärme des Nickelkohlenoxyds berechnet worden zu 59·5 Cal.[3]) = 248·9 kj, also gleich der Bildungswärme von NiO, die nach Dulong 59·5 Cal. beträgt. Der letztere Wert wurde von Reicher mit verwendet und etwaige Fehler in der Dulongschen Bestimmung würden sich (in gleicher Richtung) auf die Berechnung von Reicher übertragen.

Angeregt durch Herrn Dr. Bodenstein, habe ich den Versuch gemacht, die Verbindungswärme des Nickelkohlenoxyds direkt zu bestimmen. Das Verfahren war folgendes:

---

[1]) van't Hoff, Lois de l'équilibre chimique 1885. — Vorlesungen I, 139 f.

[2]) a. a. O. (Verbrandingswarmte —.)

[3]) Unter cal. sind kleine, unter Cal. grosse (kg-) Calorien zu verstehen.

In eine Glasschlange (Fig. 12) von 150 ccm Volum, mit einem Dreiweghahn versehen, führte ich gegen 150 g feinverteiltes Nickeloxyd ein; hierauf wurde das Oxyd innerhalb der Schlange bei gegen 300° eine Anzahl Stunden lang durch Wasserstoff reduziert. Dann schloss ich die Schlange an dem einen Ende (bei *b*) durch Zuschmelzen, evakuierte dieselbe und füllte sie mit $Ni(CO)_4$-Dampf, worauf ich sie in ein Stohmannsches Kalorimeter brachte. Der gesamte Wasserwert betrug 3 947 Cal. Das Schlangenrohr wurde nun mit einem Kohlenoxydgasometer verbunden. Das trockene Gas strömte zunächst bei *a* aus und konnte in einem bestimmten Zeitpunkte zu dem Nickelpulver geleitet werden. Die Geschwindigkeit der Reaktion war so gross, dass beständig *CO* nachströmte. Nach einiger Zeit wurde der Hahn geschlossen und das Volum des verbrauchten Gases gemessen: die Reaktion ging (praktisch) rasch zu Ende, wie die Thermometerablesungen zeigten. Im übrigen wurde, insbesondere was die Feststellung der Temperaturerhöhung anlangt, wie üblich verfahren[1]). Ein Versuch dauerte mit Vor- und Nachperiode ungefähr 40 Min., die Reaktionszeit allein betrug 15—20 Minuten. Die Beobachtungen wurden angestellt in einem Kellerraum von ziemlich gleichmässiger Temperatur; das Kalorimeter (mit Wassermantel) hatte durch mehrtägiges Stehen die Kellertemperatur angenommen, so dass nur ein geringer „Gang" des Thermometers[2]) zu erkennen war. Der Wärmeaustausch zwischen Schlangenrohr und Kalorimeter erfolgte sehr rasch.

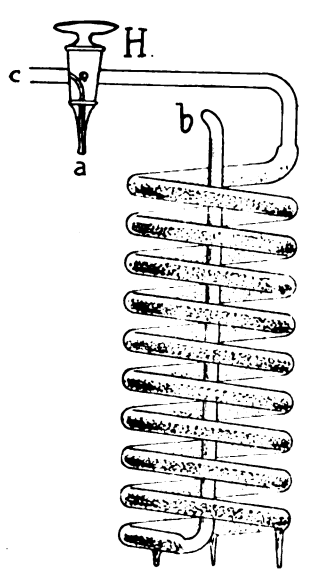


Fig. 12.

Tabelle 11.

Verbindungswärme von $Ni(CO)_4$, experimentell bestimmt.

Wasserwert des Kalorimeters:	Glas	108 g	Spez. W. 0·198	=	21·38	cal.
	Nickel	117 g	0·109	=	12·75	„
	Thermometer				4·00	„
	Messinggefäss (versilbert)	710 g } 922	0·088	=	81·14	„
	Rührer	212 g }				
	Wasser	3824 g	1·001	=	3828	„
Wasserwert *W*				=	3947	cal.

[1]) Vgl. Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2[1], 24 f. — Grundriss 259 f. [2]) Es wurde ein geprüftes Beckmannsches Thermometer verwendet.

Die Molenzahl M des eingeführten Gases berechnet sich:

$$M = \frac{\text{Gasvolum . Druck des trocknen Gases}}{\text{Molekularvolum . Normaldruck . }(1+\alpha\vartheta)} = \frac{v \, . \, p}{22400 \, . \, 760 \, . \, (1+\alpha\vartheta)}.$$

Die Reaktionswärme (für 4 Mole CO) q' — einschliesslich der Arbeits- und der Kondensationswärme — wird berechnet nach dem Ausdruck:

$$q' = \frac{\Delta\vartheta \, . \, 4 \, . \, W}{M}.$$

Bestimmungen:	$\Delta\vartheta$	ϑ	p	v	M	q'
1.	0·106°	19°	762·6	763·0 ccm	0·03195	52·38 Cal.
2.	0·085	19	760·6	632·7	0·02643	50·78
3.	0·091	19	758·7	678·2	0·02825	50·83
4.	0·086	19	757·2	588·2	0·02446	55·51
5.	0·093	19·5	755·6	685·3	0·02844	51·29
6.	0·113	17·5	756·7	768·2	0·03208	55·61
7[1].	0·147	19	756·6	1078·2	0·04480	51·72
8.	0·218	19	752·5	1673·5	0·06766	50·50
9.	0·137	19	749·2	1085·5	0·04466	50·67
10.	0·120	19·5	745·1	881·0	0·03598	52·42
	Mittel aus allen Versuchen					52·17 Cal.
	„ „ den letzten vier Versuchen					51·06

Zu beachten ist, dass die nach obiger Methode erhaltenen Werte etwas zu klein ausfallen müssen, da immerhin ein Teil des eingefüllten Kohlenoxyds während der Beobachtungszeit unverbunden bleibt. Der hierdurch hervorgerufene Fehler ist auf höchstens 1—3% zu schätzen; er ist um so geringer, je grösser das verbrauchte Gasvolum ist, und je geschwinder die Reaktion erfolgt[2]. In entgegengesetzter Richtung könnte das Resultat durch das Auftreten von Adsorptionswärme gefälscht werden. Diese Möglichkeit suchte ich zu vermeiden durch die vorangehende Füllung mit $Ni(CO)_4$-Dampf, wobei sich das Nickelpulver sättigen konnte.

Um die wahre, „innere" Verbindungswärme für gasförmiges $Ni(CO)_4$ zu finden, muss man von q' die Kondensations-(Verdampfungs-)wärme, sowie das Wärmeäquivalent der bei der Verbindung gewonnenen Arbeit

[1]) Vor 7. wurden gegen 3 Liter CO ohne Messung eingeführt.

[2]) Die Versuche 7., 8., 9., die wegen der grossen Menge verbrauchten Kohlenoxyds als die zuverlässigsten erscheinen könnten, verlieren ihren Vorrang durch die lange Zeitdauer. Um vielleicht noch genauere Resultate zu erzielen, dürfte es sich empfehlen, die Messungen mit einer grösseren Nickelmenge, bei ungefähr demselben Wasserwert des Kalorimeters, zu wiederholen. Zu berücksichtigen bleibt dabei immer, dass die Korngrösse einen Einfluss auf den Betrag der Wärmetönung haben muss.

in Abzug bringen. Die Arbeitswärme Q_A berechnet sich, da 4 Mole CO verschwinden, zu $4RT$.

$$T = 292,\ 4RT = 2{\cdot}289\ \text{Cal.} = 9{\cdot}82\ kj = Q_A.$$

Die molekulare Verdampfungswärme Q_V lässt sich in bekannter Weise aus der Zunahme des Dampfdruckes mit der Temperatur bestimmen:

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \frac{Q_V}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Da es sich um die innere Verdampfungswärme handelt, müssen an Stelle der beobachteten Dampfdrucke die Konzentrationen [1]), bezw. die auf 0° reduzierten Dampfdrucke P' gesetzt werden. Es ist mithin:

$$Q_V = \frac{1{\cdot}96 \,.\, 2{\cdot}3026\,(\log P_2' - \log P_1')\,T_1 \,.\, T_2}{T_2 - T_1}\ \text{cal.}$$

Für die Temperaturen 15·27 und 20·20° gilt [2]):

$T_1 = 288{\cdot}3$ $\quad T_2 = 293{\cdot}2$ $\quad T_2 - T_1 = 4{\cdot}93$

$P_1 = 238{\cdot}2$ $\quad P_2 = 294{\cdot}3$ $\quad P_1' = 225{\cdot}6$ $\quad P_2' = 273{\cdot}9$

$$Q\,V = 6{\cdot}524\ \text{Cal.}^{3)} = 27{\cdot}99\ \text{kj.}$$

Arbeits- und Kondensationswärme summiert giebt:

2·289 Cal.	= 9·82 kj
6·524 „	27·99 „
$Q_A + Q_V$ = 8·813 Cal.	= 37·81 kj

Von der Gesamtwärme q' ist dieser Betrag abzuziehen:

52·17 Cal.	= 218·2 kj
— 8·81 „	37·8 „
q = 43·36 Cal.	= 180·4 kj

Die (innere) Verbindungswärme von 4 Molen CO und 1 Mol Ni zu 1 Mol gasförmigem $Ni(CO)_4$ beträgt darnach **43·63** Cal. = **180·4** kj.

Auch bei der Bestimmung von Reicher muss man, um zu der Verbindungswärme für gasförmiges Nickelkohlenoxyd zu gelangen [4]), eine entsprechende Korrektur anbringen:

59·5 Cal.	= 248·9 kj
— 8·8 „	37·8 „
q = 50·7 Cal.	= 211·4 kj

Wodurch die beträchtliche Differenz zwischen dem Reicherschen und meinem Wert (über 7 Cal.) hervorgerufen wird, vermag ich nicht zu sagen.

---

[1]) Siehe van't Hoff, Vorlesungen I, 150. [2]) Siehe S. 3.

[3]) Die Verdampfungswärme für CS_2 beträgt 6·589 Cal., für Äther 6·697 Cal. (Andrews).

[4]) Das zu verbrennende $Ni(CO)_4$ befand sich bei Reicher als Flüssigkeit in einem gläsernen Gefässchen, das im gegebenen Augenblick zertrümmert wurde.

Niedriger noch als 43·4 Cal. — zwischen 23 und 32 Cal. — sind die Werte, die man aus der Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur rechnerisch erhält. Näheres zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 12.

Verbindungswärme von $Ni(CO)_4$, berechnet.

$$q = \frac{1{\cdot}96 . 2{\cdot}3026\ (\log K_2 - \log K_1)\ T_1\ T_2}{T_1 - T_2} \text{ cal.}$$

	Temperaturintervall	$\log K_2 - \log K_1$		q
1. Blech und *Hg*.	30 —36°	0·328	23·10 Cal. =	96·6 kj
Tabelle 6	50 —56	0·291	23·26	97·3
	70 —76	0·262	23·59	98·7
2. *Ni* aus $Ni(CO)_4$ und *Hg*.	11·3—16·1	0·321	24·81	103·8
Tabelle 8	29·8—35·9	0·387	26·78	112·0
	62·0—65·8	0·202	27·23	113·9
3. Pulver (und Blech).	30 —36	0·359	25·28	105·8
Tabelle 3	50 —56	0·339	27·10	113·4
	70 —76	0·336	32·42	135·6
[4. Blech (und Fett?).	32 —38	0·194	12·0	50·2]
Tabelle 9	Experimentell gefunden:		43·36 Cal. =	180·4 kj
	Reicher:		50·7 „	211·4 „

Es fragt sich nun, worauf die Differenz zwischen dem experimentell gefundenen Wert für die Verbindungswärme und den aus der Gleichgewichtsverschiebung berechneten Zahlen zurückzuführen ist. Am nächsten liegt vielleicht die Annahme, dass statt des Ausdruckes:

$$K = \frac{C_{CO}^4}{C_{Ni(CO)_4}},$$

der genauere (auf S. 21 gegebene):

$$[K] = \frac{C_{Ni} . C_{CO}^4}{C_{Ni(CO)_4}}$$

benutzt werden müsse.

Nun ist C_{Ni}, der „Dampfdruck" des Nickels, auch bei gleichbleibendem Material offenbar mit der Temperatur veränderlich, und man kann wohl voraussetzen, dass derselbe schon in einem verhältnismässig engen Temperaturintervall um einen merklichen Bruchteil wächst[1]). Ist dies der Fall, so müssen die K-Werte für niedere Temperatur mit einem kleineren, für höhere mit einem grösseren Faktor — C_{Ni} — multipliziert werden, um die „wirklichen" Gleichgewichtskonstanten $[K]$ zu er-

[1]) Fasst man die Adsorption des Nickelkohlenoxyds am Metall als einen Lösungsvorgang auf, so muss der Dampfdruck des Nickels mit steigender Temperatur auch schon darum zunehmen, weil der gelöste Stoff teilweise entweicht.

halten, und das Ansteigen von K mit der Temperatur (s. Fig. 11) giebt insofern ein unzutreffendes Bild, als die Verschiebung des Gleichgewichts noch zu gering erscheint. Hieraus würde folgen, dass die aus der Zunahme von K mit steigender Temperatur berechneten Werte niedriger ausfallen müssen als die aus der Verschiebung von $[K]$ zu berechnenden, die möglicherweise die experimentell bestimmte Zahl (180 *kj*) erreichen könnten.

Allein diese Betrachtung bezieht sich auf die (hypothetische) Konzentration des Nickels in der Gasphase und wird hinfällig, wenn es sich um die Wärmetönung zwischen CO und festem Nickel handelt. Gehen wir aus von der Gleichung:

$$\frac{d \ln [K]}{d T} = \frac{Q}{R T^2}$$

und setzen den Wert: $\frac{C_{CO}^4 . C_{Ni}}{C_{Ni(CO)_4}}$

für $[K]$ ein, so ergiebt sich:

$$\frac{4 d \ln C_{CO}}{d T} + \frac{d \ln C_{Ni}}{d T} - \frac{d \ln C_{Ni(CO)_4}}{d T} = \frac{Q}{R T^2}. \quad (1)$$

Hier ist unter C_{Ni} die Konzentration des gasförmigen Nickels zu verstehen; die Wärmemenge Q (die Wärmetönung für gasförmiges Nickel) ist demgemäss um die Verdampfungswärme des Nickels grösser als die Wärmetönung für festes Metall. Die Verdampfungswärme des festen Nickels q_V berechnet sich nach der van't Hoffschen Formel:

$$\frac{d \ln C_{Ni}}{d T} = \frac{q_V}{R T^2}. \quad (2)$$

Will man zu der Verbindungswärme für festes Nickel gelangen, so muss dieser Betrag von (1) abgezogen werden. Wir erhalten auf diese Weise:

$$\frac{4 d \ln C_{CO}}{d T} + \frac{d \ln C_{Ni}}{d T} - \frac{d \ln C_{Ni(CO)_4}}{d T} - \frac{d \ln C_{Ni}}{d T} = \frac{Q - q_V}{R T^2}. \quad (3)$$

Oder: $$\frac{4 d \ln C_{CO}}{d T} - \frac{d \ln C_{Ni(CO)_4}}{d T} = \frac{q_{\text{festes } Ni}}{R T^2}.$$

Hieraus geht hervor, dass das Anwachsen des Dampfdruckes des Nickels mit der Temperatur für die Berechnung der Wärmetönung bedeutungslos ist, wenn diese Wärmetönung, wie es die thermochemische Messung verlangt, auf festes Nickel bezogen wird. Wenn trotzdem die in Tabelle 12 gegebenen Zahlen mit dem experimentell gefundenen Wert nicht übereinstimmen, so müssen unbekannte Momente wirksam sein. die erst durch spätere Untersuchungen aufgedeckt werden können.

Einstweilen wird man nur so viel aus den Zahlen der Tabelle 12 schliessen dürfen, dass — in Übereinstimmung mit der Theorie — die Wärmetönung für Nickelpulver grösser ist als für Nickelblech, bezw. Amalgam[1]).

IV. Kinetischer Teil.

Kinetisch wird nach dem Vorgange von Pfaundler, Williamson, Guldberg-Waage das Gleichgewicht regelmässig betrachtet als der Zustand, in welchem zwei entgegengesetzt gerichtete Geschwindigkeiten gleich geworden sind, wo also:

$$k C_1^n C_2^m \cdots = k' C_{1'}^{n'} C_{2'}^{m'} \cdots$$

Für den Reaktionsverlauf gilt dann:

$$\frac{dC}{dt} = k C_1^n C_2^m \cdots - k' C_{1'}^{n'} C_{2'}^{m'} \cdots \text{[2])}.$$

Hier bedeuten k und k' in bekannter Weise Geschwindigkeitskoëffizienten, C und C' Konzentrationen, n, m . . . Molekelzahlen und $\frac{dC}{dt}$ die Geschwindigkeit der Gesamtumsetzung. Für ein heterogenes Gebilde[3]), wie es hier vorliegt, gilt ausserdem, dass die umgewandelten Mengen der Grösse der Berührungsfläche proportional sind. Bildungs- wie Zersetzungsgeschwindigkeit des Nickelkohlenoxyds müssen demnach in gleicher Weise Funktionen der Oberflächenerstreckung sein, wobei unter Oberfläche verstanden wird die wirksame Grenzfläche der festen und der gasförmigen Phase[4]). Die Zersetzung von Nickel-

---

[1]) Vergl. S. 38, Fussnote 6.

[2]) Ostwald, Grundriss 301. — van't Hoff, Vorlesungen I, 199. — Nernst, Theoretische Chemie 504.

[3]) Von neuerer Litteratur über Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System sei genannt: Lettermann, Dissertation Giessen 1896. — V. Meyer und Recklinghausen, Berichte d. d. chem. Ges. **29**, 2549 (1896). — V. Meyer und Saam, Berichte d. d. chem. Ges. **30**, 1935 (1897). — A. van Hemptinne, Diese Zeitschr. **26**, 738 (1898). — Bodenstein, Gasreaktionen 42. 60. — Diese Zeitschr. **29**, 315. 429 (1899). — Goldschmidt, Diese Zeitschr. (Jubelband) **31**, 235 (1899). — Drucker, Diese Zeitschr. **36**, 72. 693 (1901). — Manchot und Herzog, Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 398 (1901). Aurén u. Palmaer, Diese Zeitschr. **39**, 1 (1901).

[4]) Prinzipiell ist die Zersetzung ja auch möglich bei Abwesenheit einer Nickelfläche, und in der That findet in einem reinen Glasgefäss die Zersetzung zunächst am Glase statt, wie Seite 4 zeigt (über diese „generatio spontanea" durch einen heterogenen Vorgang zweiter Art siehe Ostwald, Lehrbuch 2[2], 291 f.). In einigen Fällen, bei rascher Erhitzung, schien es sogar, als ob die Zersetzung anfangs auch innerhalb der Gasphase erfolgte. Für das Folgende haben jedoch diese Verhältnisse keine Bedeutung.

kohlenoxyd würde also durch die Geschwindigkeitsgleichung bestimmt:

$$\frac{dx}{dt} = \mathfrak{k}' O (a - x) - \mathfrak{k} O x^4 = k'(a - x) - k x^4. \qquad \text{(a)}$$

Hier bedeutet $\frac{dx}{dt}$ die im Zeitelement erfolgte Zunahme der Kohlenoxydkonzentration, a die Anfangskonzentration des Nickelkohlenoxyds (= Gesamtkonzentration), x die jeweilige CO-Konzentration, $\mathfrak{k}'$ die Konstante der Zersetzungsgeschwindigkeit, $\mathfrak{k}$ die Konstante der Bildungsgeschwindigkeit, O die Oberfläche, $k' = \mathfrak{k}' O$, $k = \mathfrak{k} O$.

Für die Bildungsreaktion würde gelten:

$$-\frac{dx}{dt} = k x^4 - k'(a - x). \qquad \text{(b)}$$

also natürlich dieselbe Gleichung wie (a).

Die Grössen k und k' enthalten, wie man sieht, einen — variablen — Faktor, der durch die Ausdehnung der Grenzfläche bestimmt wird, und die „eigentlichen" Geschwindigkeitskonstanten ($\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k}'$) würde man erhalten, wenn die Beobachtungen auf die Flächeneinheit bezogen würden. Da dies nicht durchführbar ist, so werden im folgenden die Koëffizienten k und k' verwendet, die im Falle gleichbleibender Temperatur und konstanter Oberfläche selbst Konstanten darstellen [1]).

Für den Gleichgewichtszustand würde nach obiger Annahme gelten:

$$\frac{dx}{dt} = k'(a - x) - k x^4 = 0.$$

Also ferner:

$$k x^4 = k'(a - x),$$

$$\frac{k'}{k} = \frac{x^4}{a - x} = K.$$

Die Zersetzung von $Ni(CO)_4$ ist nach der aufgestellten Geschwindigkeitsgleichung ein Vorgang erster Ordnung, die Bildung ein solcher vierter Ordnung; berücksichtigt man noch, dass eine konstante Nickelfläche vorausgesetzt ist, so erscheint die Vereinigung von $4CO$ und Ni als eine — bisher noch nie beobachtete — pentamolekulare Reaktion. Diese theoretische Annahme am Experiment zu prüfen, war das Hauptziel meiner kinetischen Untersuchungen. Um aber eine unzweideutige Auskunft zu erhalten, war es nötig, eine gut wirksame und konstante Oberfläche herzustellen: eine Aufgabe, die sich als ungleich schwieriger erwies als vermutet.

[1]) Ausser dem Oberflächenfaktor ist in k' und k, wie Ostwald (Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 281) hervorhebt, noch ein Koëffizient enthalten, welcher von der Adsorptions- und Diffusionsgeschwindigkeit des Reaktionsproduktes abhängig ist. Vergl. auch Nernst, Theoretische Chemie 535.

Herstellung einer gleichmässig wirksamen Nickeloberfläche.

Wirksam ist die Nickelfläche, wenn reines, im Wasserstoffstrom reduziertes und vor Luftzutritt geschütztes, bezw. durch reversible Zersetzung von $Ni(CO)_4$ entstandenes Nickel verwendet wird. Leicht oxydiertes, „gewöhnliches“ Nickel ist so gut wie unwirksam, wie auch bei ungenügendem Luftabschluss (undichte Hähne, feine Sprünge im Glas?) eine fortschreitende Hemmung der Reaktion stattfindet.

Begreiflicherweise lassen sich mit Nickelpulver bedeutend grössere absolute Geschwindigkeiten erzielen als mit Blech, teils infolge der grossen Flächenentwickelung, teils wegen der Beteiligung der Oberflächenenergie[1]). Hierauf ist wohl auch die Thatsache zurückzuführen, dass durch Zersetzung von $Ni(CO)_4$ entstandenes Nickel — auch in sehr kleinen Mengen — bedeutend rascher reagiert als ein grösseres Quantum Nickelblech.

Folgende Zahlen geben einen Beleg[2]):

Nickelkohlenoxyd, entstanden nach

2	3	4	5	6	10	18	75′
Versuch I. Blech. *CO*. $4P = 852$ $\vartheta = 52.8^\circ$.							
1·3	1·9	2·5	2·9	3·3	4·2	5·4	10·6%
Versuch II. Dasselbe Blech. Das Gefäss mehrere Male mit $Ni(CO)_4$-Dampf ausgespült $4P = 834$.							
1·9	3·6	5·3	7·3	8·3	10·8	12·8	16·2%
Versuch III, unmittelbar auf II folgend. $4P = 824$.							
1·3	1·9	2·6	3·1	3·4	4·5		

Bei III. ist der beschleunigende Einfluss des „neuen“ Nickels nahezu wieder verschwunden. Ein anschauliches Bild giebt Fig. 13; aus dem Verlauf der Kurve II., in Verbindung mit III. ist deutlich zu ersehen, wie rasch das frisch entstandene Nickel vom Kohlenoxyd aufgezehrt worden ist.

Den Einfluss ungleich starker Vernickelung zeigt Fig. 14.

Eine für eine grössere Anzahl von Versuchen konstante Oberfläche liess sich, obwohl ein Bildungsversuch nur etwa 5—30 mg Nickel verbraucht, eine Zersetzungsreaktion ebensoviel neu erzeugt, nicht erzielen. Es kommt hier nicht nur darauf

[1]) Vergl. die Beobachtungen Foussereaus über die ungleiche Beschleunigung der Zersetzung von Thiosulfaten durch verschiedenartigen Schwefel: Ann. Chim. Phys. (6) 15, 533 (1888). — Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2[2], 1893.

[2]) Vergl. auch S. 41.

an, dass die Ausdehnung der Oberfläche nahezu gleich bleibt, was durch Anwendung einer grösseren Menge von Nickelblech oder auch einer mässigen Quantität Nickelpulver leicht zu erreichen sein sollte, sondern es handelt sich auch darum, die Fläche in ihrer (reinen) Beschaffenheit konstant zu erhalten. Bei den Zersetzungsversuchen zeigt sich meist — selbst in Gefässen mit verhältnismässig grosser Nickelfläche und

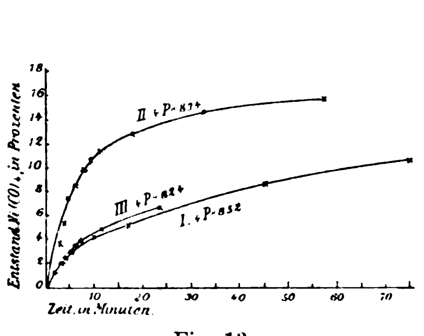


Fig. 13.
Wirksamkeit frisch entstandenen Nickels (II).

Fig. 14.
Einfluss ungleich starker Vernickelung auf die Bildungsgeschwindigkeit.

noch nach oftmaliger Vernickelung — eine deutliche Zunahme der Geschwindigkeit von Versuch zu Versuch, während bei den Bildungsversuchen eine entsprechende Abnahme zu beobachten ist, und zwar vielfach in höherem Grade, als aus der blossen Verkleinerung der Oberfläche zu schliessen wäre. Ich gebe zum Beleg einige Zahlen:

A. Zersetzung. Elektrolytisches Blech in Rollenform.

	Versuch 1 $\vartheta = 50^\circ$ $P = 219$	[Versuch 2 und 3 $\vartheta = 30^\circ$ 40°]	Versuch 4 $\vartheta = 50^\circ$ $P = 213{\cdot}8$
t	Zersetzt		Zersetzt
2'	0·5%		1·2%
5	1·2		2·9
15	2·0		7·0
25	4·4		10·0
50	8·3		17·0
80	13·2		24·0

Versuch 4 zeigt ungefähr die doppelte Geschwindigkeit von Versuch 1.

B. Bildung.

		ϑ	k
Elektrolyt. Blech	1.	20°	$830 \cdot 10^{-7}$
	2.	30	850
	3.	40	900
	4.	20	130

k ist der Geschwindigkeitskoëffizient, berechnet für vollständige Bildungsreaktion, auf $t=0$ extrapoliert[1]). Die Abnahme der Geschwindigkeit ist hier von Versuch zu Versuch so bedeutend, dass der Einfluss einer Temperatursteigerung von 10° fast gänzlich kompensiert erscheint[2]).

Ähnlich nahm auch angeätzes Nickelblech bei Bildungsversuchen allmählich an Wirksamkeit ab und musste darum gewöhnlich nach Ablauf einiger Wochen von neuem mit Wasserstoff behandelt werden. Den Einfluss der Reduktion zeigen folgende Zahlen:

	ϑ	$4P$	$Ni(CO_4)$, in 1 Tag geb.
1. Stark beanspruchtes Nickel	21°	962	51·2%
2. Dasselbe Metall, reduziert	17	910	83·4[3])

Immerhin ist es unter Umständen — namentlich wenn ganz besondere Sorgfalt auf die Reinigung des Kohlenoxyds verwendet wird, wohl möglich, die Nickelfläche für 1—2 Versuche, in ausnahmsweise günstigen Fällen auch für 3—5 aufeinanderfolgende Versuche genügend konstant zu erhalten und so zu brauchbaren Bestimmungen zu gelangen. Dies gilt aber nur für Blech und eingefülltes Pulver, während sich bei Nickel, welches innerhalb des Gefässes durch Zersetzung entstanden ist, unregelmässige Schwankungen der Geschwindigkeit zeigen.

Ich habe für drei aufeinanderfolgende Versuche, angestellt mit einem vernickelten Gefäss, die „Konstante" der Bildungsgeschwindigkeit berechnet nach einer Formel, die zwar nicht ganz zutreffend ist[4]), die aber, da Anfangskonzentration und Temperatur (annähernd) dieselbe war, doch einen Vergleich erlaubt. In dem einen Falle zeigt sich während des Reaktionsverlaufes eine Abnahme der Geschwindigkeitskoëffizienten mit zunehmender $Ni(CO)_4$-Konzentration, in einem zweiten eine Zunahme, während ein dritter sogar ein Maximum aufweist. Es liess sich also

---

[1]) Näheres siehe S. 60ff.

[2]) Über die allmähliche „Vergiftung" des Nickels durch Spuren fremder Gase (insbesondere Sauerstoff), um die es sich hier offenbar handelt, siehe unter „Hemmende und fördernde Einflüsse."

[3]) Vergl. S. 43.

[4]) Die Berechnung erfolgte nach der Formel:

$$k=\frac{2{\cdot}3026}{2t\sqrt{\left(\frac{K}{2}\right)^2+Ka}}\log\left[\frac{\left(x+\frac{K}{2}+\sqrt{\left(\frac{K}{2}\right)^2+Ka}\right)\left(a+\frac{K}{2}-\sqrt{\left(\frac{K}{2}\right)^2+Ka}\right)}{\left(x+\frac{K}{2}-\sqrt{\left(\frac{K}{2}\right)^2+Ka}\right)\left(a+\frac{K}{2}+\sqrt{\left(\frac{K}{2}\right)^2+Ka}\right)}\right],$$

durch Integration erhalten aus $-\frac{dx}{dt}=kx^2-k'(a-x)$, wobei $\frac{x_0^2}{a-x_0}=K$ gesetzt ist. Zur Erklärung der 2. Potenz siehe weiter unten. (Die Gleichung erfüllt hier nur den Zweck, zu prüfen, ob irgend eine funktionelle Beziehung zwischen a, x und t regelmässig hervortritt.)

auf dem Wege blosser Vernickelung des Gefässes (wahrscheinlich infolge von Verschiedenheiten der dünnen übereinander lagernden Schichten, die keine völlig gleichartige Masse bilden) keine auch nur für einen Versuch konstante Oberfläche herstellen.

Berechnet man dagegen für Versuche, die mit Blech ausgeführt waren, *k* in gleicher Weise, so zeigt sich übereinstimmend eine regelmässige Abnahme des Koëffizienten mit fortschreitender Reaktion; zugleich setzt — ein Beweis für die Konstanz der Nickelfläche — *k* beim zweiten Versuch annähernd in der gleichen Höhe ein wie beim ersten. Näheres zeigt Tabelle 13.

Tabelle 13. Veränderliche und konstante Oberfläche.

A. Vernickeltes Gefäss. 1. $\vartheta = 42{\cdot}6$. $4P = 788$. $a = 170{\cdot}5$.

t	x	$Ni(CO)_4$	$k.10^7$
10′	150	12 %	751
18	130	24	996
29	111	35·5	1150
44	89·9	48	1290
74	68·0	60	1500
176	44·4	74	1640
1180	$31{\cdot}0 = x_0$	81·8	—

2. $\vartheta = 42{\cdot}6$. $4P = 791$. $a = 173{\cdot}0$. (Neu vernickelt.)

t	x	$Ni(CO)_4$	$k.10^7$
4′	151	12 %	2330
11	133	22	1640
27·5	112	34	1220
63	91·7	46	907
138	74·1	56	683
533	53·3	68	464
2870	$43{\cdot}0 = x_0$	75·0	—

3. $\vartheta = 42{\cdot}6^\circ$. $4P = 822$. $a = 177{\cdot}7$.

t	x	$Ni(CO)_4$	$k.10^7$
9·5′	153	16 %	701
17·5	134	25	865
31·5	115	36	922
51·5	97·7	45	916
91·0	81·6	54	803
156	70·6	60	661
251	62·6	65	599
1440	$43{\cdot}1 = x_0$	75·7	—

B. Gefäss mit Nickelstreifen. 1. $\vartheta = 30{\cdot}4^\circ$. $4P = 841$. $a = 189{\cdot}0$.

t	x	$Ni(CO)_4$	$k.10^7$
10′	174	8 %	460
32	154	19	379
62	136	28	338
155	108	43	263

t	x	$Ni(CO)_4$	$k.10^7$
334	87	54	195
1540	60	68	102
4700	$45{\cdot}5 = x_0$	76·0	—

2. $\vartheta = 30{\cdot}4^\circ$. $4\,P = 903$. $a = 203{\cdot}5$.

t	x	$Ni(CO)_4$	$k.10^7$	$(k).10^7$ [1]
11′	185	9 %	458	447
27	164	19	434	430
49	149	27	374	360
111	120	41	313	307
169	106	48	278	268
289	88·6	54	233	221
484	73·2	64	198	180
1515	52·2	74	119	94
6000	36·0	82·3	—	—

3. $\vartheta = 30{\cdot}4^\circ$. $4\,P = 908$. $a = 204{\cdot}0$.

t	x	$Ni(CO)_4$	$k.10^7$
10′	187	8·5 %	430
35	165	18	328
75	146	29	293
135	130	37	209
180	122	40·5	185

(Der Versuch wurde nicht bis zu Ende beobachtet.)

Exakte Geschwindigkeitsmessungen mussten sich demnach beschränken auf Versuche mit Nickelblech oder mit eingefülltem Pulver, wobei jeweils durch Kontrollversuche mit angenähert gleicher Anfangskonzentration die Konstanz der Oberfläche nachzuweisen war.

Reaktionsordnung.

Hinsichtlich der Bildungsreaktion, die ja ein besonderes Interesse bietet, gelangte ich zu dem Resultat, dass dieselbe — bei konstant bleibendem Nickel — ein Vorgang **zweiter**, nicht, wie erwartet, vierter Ordnung ist[2]. Dieses Ergebnis wurde gewonnen durch Versuche bei niedriger Temperatur, wo die Zersetzung praktisch nicht in Betracht kommt. Zur Verwendung gelangte ein Gefäss mit Nickelblech und einer geringen Menge Pulver. Die Temperatur

[1] (k) ist berechnet für eine vollständige Reaktion nach $k = \frac{1}{t}\,\frac{a-x}{a.x}$ (2. Ordn.).

[2] Damit fallen die S. 54 vorläufig aufgestellten Gleichungen (a) und (b); doch bleibt bestehen, was über die Beziehung der Geschwindigkeitskoëffizienten zur Oberfläche gesagt wurde.

betrug — 2·5, bezw. — 3°; sie wurde erzeugt durch schmelzendes Eis in Kochsalzlösung und annähernd konstant erhalten durch kräftiges Rühren, sowie — im Bedarfsfalle — durch Zusatz kleiner Mengen Eis und Salz. Der Hauptteil der Reaktion war in einer halben Stunde abgelaufen.

Die Berechnung ergab die Konstanz des Ausdruckes:

$$k = \frac{1}{t} \frac{a - x}{a \, . \, x} = \frac{1}{t} \frac{4P - p}{a(p - P)},$$

der durch Integration erhalten wird aus:

$$-\frac{dx}{dt} = kx^2.$$

Hier bedeutet, wie immer, a die Gesamtkonzentration, x die Konzentration von $1\,CO$, $a - x$ die des $Ni(CO)_4$, $4P$ den Anfangsdruck (des Kohlenoxyds), p den Druck zur Zeit t.

Tabelle 14. Reaktionsordnung der Bildung.

1. $a = 61{\cdot}8$. $4P = 245$.

ϑ	t	p	$Ni(CO)_4$	$k . 10^5$
— 2·5°	0	245 mm	—	—
	1′	225	10·8%	197
	2	210	19·0	190
	3	197	26·0	190
— 2·4	5	178	36·4	185
	7	162	44·9	190
	10	147	53·2	185
— 2·2	15	130	62·5	185
	17	124	66·3	183
	25	107	75·0	194
— 2·3	35	96	81·0	197
			Mittel	190

2. $a = 51{\cdot}6$. $4P = 204$.

ϑ	t	p	$Ni(CO)_4$	$k . 10^5$
— 3·0	0	204	0	—
	1′	189	9·8%	(206)[1]
	2·5	174	19·6	185
	3·5	164	26·1	192
	5	155	32·0	187
— 3·2	6	147	37·3	187
	7	141	41·2	189
	8	136	44·4	189
— 3·1	10	127	50·3	191

[1] Die eingeklammerten Zahlen sind nicht zur Berechnung des Mittelwertes verwendet worden, und zwar für $t = 1$ wegen zu grosser Unsicherheit in t, für $t = 182$ wegen zu starker Annäherung an den Endzustand.

ϑ	t	p	$Ni(CO)_4$	$k . 10^5$
− 3·1	12	120	54·9	192
	15	113	59·5	185
	17	108	62·7	187
− 2·9	20	102	66·7	189
	22	99	68·6	188
− 2·8	27	92	71·5	191
− 3·1	32	87	76·4	192
	42	79	81·7	201
	77	68	88·9	196
− 2·7	182	58	95·9	(217)[1]
			Mittel	190

Fig. 15 stellt die Bildungsgeschwindigkeit für beide Versuche graphisch dar.

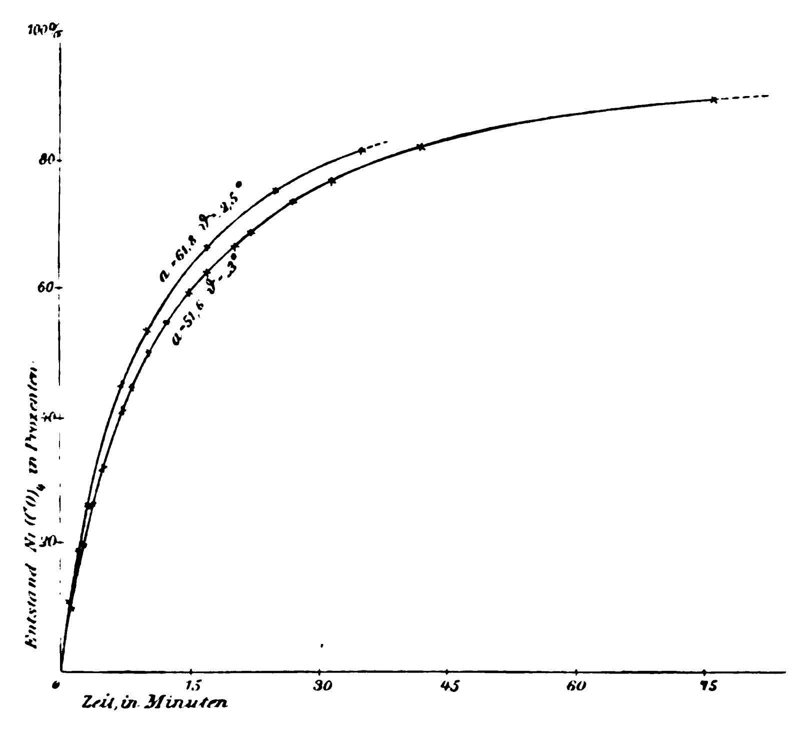


Fig. 15.
Bildung von $Ni(CO)_4$ bei tiefer Temperatur.

In einem anderen Falle, mit grösserer Konzentration des Kohlenoxyds, nehmen die in gleicher Weise berechneten k-Werte allmählich ab, und zwar augenscheinlich aus dem Grunde, weil das durch einen

[1]) Siehe Anm. auf voriger Seite.

vorangehenden Zersetzungsversuch erzeugte besonders wirksame Nickel rasch verzehrt wird und langsamer reagierendes Nickelmetall zurückbleibt, bezw. die Oberfläche sich merklich verkleinert. Der Versuch erweckt darum ein gewisses Interesse, weil hier neben der gasförmigen und der festen Phase noch die flüssige auftritt. Die Stelle, wo dies geschieht, verrät sich in dem Verhalten (dem „Gang") der in gewöhnlicher Weise berechneten Geschwindigkeitskoëffizienten. Es ist dabei folgendes zu beachten: Die Bildung fand statt bei — 6° (mit Maximalschwankungen von 0·4°). Bei dieser Temperatur beträgt der Dampfdruck (extrapoliert — s. Seite 3) gegen 80 mm. Infolge der hohen Anfangskonzentration des Kohlenoxyds kann nicht alles entstandene $Ni(CO)_4$ in Dampfform bestehen; sobald sich mehr $Ni(CO)_4$ bildet, als dem Dampfdruck entspricht, wird sich Flüssigkeit niederschlagen. Es zeigt sich nun, dass — bei gewöhnlicher Berechnungsart — an demselben Punkte die Werte für k anzusteigen beginnen, wo die Druckabnahme 236—244 mm beträgt, wo also ein Nickelkarbonyldruck von 80 mm vorhanden ist. Zieht man in Rechnung, dass von hier ab eine Druckabnahme von 4 mm äquivalent ist einer vor dem Beginn der Kondensation stattfindenden Verminderung um 3 mm[1]), so behalten die k-Werte ihren Gang bei, um erst gegen Ende der Reaktion aus unbekannten Gründen anzusteigen.

Tabelle 15.

Bildung von $Ni(CO)_4$ mit Auftreten der flüssigen Phase.

$4P = 810$ mm. $a = 206{\cdot}5$. $\vartheta = -6°$.

t	p	$Ni(CO)_4$	$k.10^7$
0	810		—
2′	788		911
5	757	8·8%	925
7	742		871
9	728		839
11	714	15·8	825
13	702		805
15	690		794
18	674	22·4	775
21	660		756
24	645		751
28	628		739
31	616	32·0	732
34	605		725
36	598		720

[1]) Es wird dabei die wohl nicht streng gültige Annahme gemacht, dass auch der gesättigte Dampf den Gasgesetzen folgt.

t	p	$Ni(CO)_4$	$k.10^7$	$(k).10^7$[1]
40	584		716	
43	574	38·9	700	
49	559		695	720
54	548		674	722
57	542	44·2	669	722
66	525		648	725
71	497		639	725
81	474	513	636	740
91	450		627	752
101	431		623	797
126	392	61·6	610	846
141	372		606	885
156	354		601	934
171	337	66·1	591	1000
186	321		609	1070
201	307	72·0	612	1154
231	284		613	1350
261	264		626	1630
291	250	79·0	632	1910
321	236		627	2540
351	223		633	3870
411	198	85·5	651	—

Dass die Bildung von $Ni(CO)_4$ bei konstantem Nickel ein Vorgang zweiter Ordnung ist, wird bestätigt[2]) bei mittleren Temperaturen durch Anwendung der bekannten Hilfsmethoden zur Feststellung der Reaktionsordnung, wie sie insbesondere von Ostwald[3]), Noyes[4]), van't Hoff[5]) angegeben worden sind. Da bei 30—45° die Bildung noch eine weitgehende ist, so lassen sich auf den Anfangsteil der Reaktion die Überlegungen anwenden, die für die Umsetzung gleicher Bruchteile bei verschiedener Anfangskonzentration gelten. Bei einem Vorgang, dessen Geschwindigkeit dem Quadrat einer veränderlichen Konzentration proportional ist, müssen die zur Umsetzung gleicher Bruchteile erforderlichen Zeiten sich umgekehrt verhalten wie die Konzentrationen. Das ist in der That annähernd der Fall (vgl. Fig. 16). Zur genauen Feststellung benutzte ich die Gleichung:

$$n = 1 + \frac{\log(t_1 : t_2)}{\log(C_2 : C_1)} \text{ [6]) }.$$

[1]) (k) ist berechnet ohne die durch die Kondensation gebotene Korrektur.

[2]) Zeitlich gehen die nachstehenden Beobachtungen voraus.

[3]) Diese Zeitschr. **2**, 134 (1888). — Lehrb. der allgem. Chemie **2**², 235.

[4]) Diese Zeitschr. **18**, 118 (1895); **19**, 604 (1896).

[5]) Études 87. — Vorlesungen I, 193.

[6]) van't Hoff-Cohen, Studien 107.

Hier bedeutet n den Zahlenwert der Reaktionsordnung, während C_1 und C_2 verschiedene Anfangskonzentrationen, t_1 und t_2 die zur Umsetzung gleicher Bruchteile nötigen Zeiten darstellen[1]). Statt der Konzentrationen durften die diesen proportionalen Anfangsdrucke gesetzt werden.

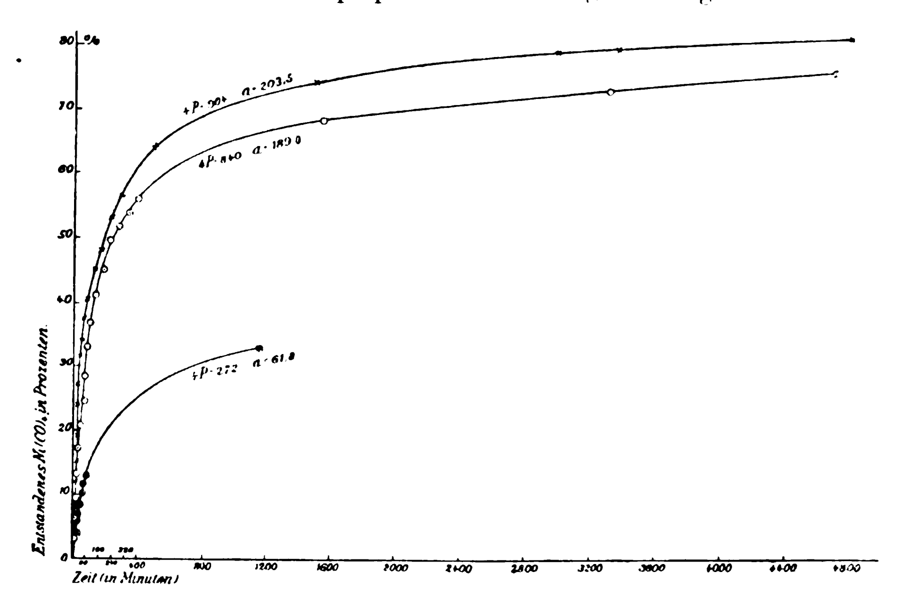


Fig. 16.
Bildungsgeschwindigkeit bei 30° (Gefäss mit Nickelblech).

Ich habe bei den hierher gehörigen Versuchen, die mit Blech ausgeführt wurden, die Reaktion nicht zu Ende gehen lassen, um die Nickelfläche für 2—3 Versuche möglichst konstant zu erhalten; die Konstanz des Nickels wurde durch besondere Kontrollversuche geprüft.

Schema:

Versuch A. mit Anfangsdruck P_1, beobachtet bis zur Bildung von etwa 5—20 % $Ni(CO)_4$.

Versuch B. mit Anfangsdruck P_2, ebenso.

Versuch C. mit Anfangsdruck P_3, der P_1 möglichst gleichgemacht wurde. Zeigte C. dieselbe Geschwindigkeit wie A., so wurde A., bezw. das Mittel von A. und C. mit B. verglichen.

Beispiel:

$P_1 = 842$; in 26 Minuten gebildet 7·60 % $Ni(CO)_4$
$P_2 = 358$; „ 27 „ „ 3·36 % „
$P_3 = 838$; „ 26 „ „ 7·34 % „

---

[1]) Die Bestimmung der Zeiten für gleiche relative Umsetzung geschah erforderlichenfalls durch Interpolation, wie bei Ostwald, Lehrbuch 2², 236 angegeben.

In den meisten Fällen war eine gewisse Abnahme der Wirksamkeit zu beobachten, die jedoch nicht so bedeutend war, dass sie die Gültigkeit der gezogenen Schlussfolgerungen in Frage stellte. Eine Zusammenstellung der erzielten Resultate giebt folgende Tabelle.

Tabelle 16. Reaktionsordnung für Bildung.

ϑ	$Ni(CO)_4$	$t_1 : t_2$	$P_2 : P_1$	n
42·5°	2·24%	5·5 : 11	358 : 840	1·87
42·5	3·36	8·4 : 27	358 : 840	2·37
42·5	1·65	4·3 : 21	243 : 830	2·28
42·5	2·46	6·5 : 30	163 : 838	2·05
42·5	2·46	13 : 30	163 : 358	1·94
30·2	6·86	7·5 : 20	272 : 869	1·85
30·2	11·7	16 : 60	272 : 869	2·14
30·2	12·7	27 : 75	272 : 894	1·83
30·2	20·1	40 : 79	367 : 908	1·75
30·2	28·7	93 : 260	367 : 868	2·12
	Wiederholt mit abgeändertem Apparat:			
30·0	5·08	9·7 : 18	438 : 838	1·96
30·0	2·25	3·5 : 7	343 : 607	2·21
30·0	3·39	4·5 : 7	438 : 726	1·88
30·0	2·25	2·4 : 7	343 : 838	2·22

Die Werte für n schwanken unregelmässig um 2.

Zu demselben Resultat, nur mit etwas grösseren Abweichungen, gelangt man bei Anwendung der Formel:

$$n = \frac{\log\left(\frac{dP_1}{dt_1} : \frac{dP_2}{dt_2}\right)}{\log(P_1 : P_2)}.$$

Hier bedeuten P_1 und P_2 verschiedene Anfangsdrucke des Kohlenoxyds, $\frac{dP}{dt}$ die im Zeitelement erfolgte Abnahme des Druckes. Statt $\frac{dP}{dt}$ wurde der beobachtete endliche Differenzenquotient $\frac{\Delta P}{\Delta t}$ gesetzt.

ϑ	$\frac{\Delta P_1}{\Delta t_1}$	$\frac{\Delta P_2}{\Delta t_2}$	$P_1 : P_2$	n
42·6°	$\frac{62}{7·5}$	$\frac{22}{10}$	819 : 318	1·81
	$\frac{25}{10}$	$\frac{6}{11}$	842 : 358	1·78
	$\frac{58}{41}$	$\frac{4}{41}$	838 : 243	2·21
	$\frac{56}{34}$	$\frac{3}{30}$	842 : 163	1·72
30·2°	$\frac{90}{21}$	$\frac{17}{30}$	849 : 272	1·80

Die Annäherung an den Wert $n = 2$ ist in anbetracht der grossen Versuchsfehler genügend.

Es ist somit auf verschiedenem Wege sicher erwiesen, dass die Bildung von $Ni(CO)_4$ — wenn man die Mitwirkung des (konstant bleibenden) Nickels noch in Rechnung zieht — primär einen sogenannten **trimolekularen Vorgang** darstellt.

Dass die Zersetzung von $Ni(CO)_4$ ein Vorgang erster Ordnung ist, war kaum zu bezweifeln; einige Prüfungsversuche ergaben denn auch das erwartete Resultat. Den Zersetzungsvorgang von Anfang bis Ende messend zu verfolgen, ist schwer ausführbar, da bei der hohen Temperatur, welche zur völligen Zersetzung erforderlich ist, die Reaktion anfangs zu stürmisch vor sich geht. Auch hier führt indes die Anwendung einer Hilfsmethode zum Ziel. Das Verfahren bestand darin, dass die in kleinen Zeitintervallen bei verschiedenen Konzentrationen zersetzten Nickelkohlenoxydmengen in Vergleich gebracht wurden. Die verschiedenen Konzentrationen wurden innerhalb desselben Versuches durch plötzliche Verdünnung mittels partieller Evakuierung hergestellt. Die Berechnung erfolgte nach der Formel:

$$n = \frac{\log\left(\frac{dP_1}{dt_1} : \frac{dP_2}{dt_2}\right)}{\log(P_1 : P_2)}.$$

Tabelle 17. Reaktionsordnung der Zersetzung.

$\vartheta = 70°$ Blech (und Amalgam)	$\frac{\Delta P_1}{\Delta t_1}$	$\frac{\Delta P_2}{\Delta t_2}$	$P_1 : P_2$	n
	$\frac{25.5}{3}$	$\frac{4.5}{3}$	376·0 : 237·3	1·23
	„	$\frac{8.5}{3}$	376·0 : 136·5	1·03
	„	$\frac{13.5}{7}$	376·0 : 75·4	0·88
	„	$\frac{3.6}{5}$	376·0 : 28·5	0·98
	$\frac{15.5}{3}$	$\frac{16.0}{5}$	247·0 : 141·0	0·84

Die Werte für n zeigen, in anbetracht der Versuchsfehler, genügende Annäherung an 1; die Zersetzung von $Ni(CO)_4$ erfolgt also monomolekular.

Temperaturkoëffizienten[1]).

Es ist von vornherein klar, dass bei einem umkehrbaren Vorgange die Bildungs- wie die Zersetzungsreaktion ihren eigenen Temperaturkoëffizienten der Geschwindigkeit hat[2]), und dass die zwei Koëffizienten um so verschiedener sein müssen, je stärker sich das Gleichgewicht mit der Temperatur verschiebt. Es muss ja, damit die Verschiebung zustandekommt, die eine Geschwindigkeitskonstante rascher anwachsen als die andere[3]). Auf den Fall des Nickelkohlenoxyds angewendet, heisst das: Der Temperaturkoëffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit muss grösser sein als der der Bildungsgeschwindigkeit; und dieses Resultat hat sich experimentell thatsächlich ergeben. Bei der Schwierigkeit die Nickelfläche konstant zu erhalten, und bei den mannigfachen hemmenden Einflüssen, die die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten beeinträchtigen, sind nicht leicht genaue Zahlen zu bekommen, und die nachstehend angegebenen Werte besitzen — schon in Betracht der geringen Zahl diesbezüglicher Versuche — mehr den Charakter vorläufiger Orientierung als endgültiger Feststellung.

1. Bildungsgeschwindigkeit.

Die Versuche wurden angestellt bei 0, 10, 20°, mit einem Gefäss, das eine geringe Menge Nickelpulver enthielt. Da die k-Werte[4]) mit zunehmender $Ni(CO)_4$-Konzentration allmählich abnehmen, so wurde auf die Zeit $t = 0$ extrapoliert; die so erhaltenen k-Werte wurden verglichen.

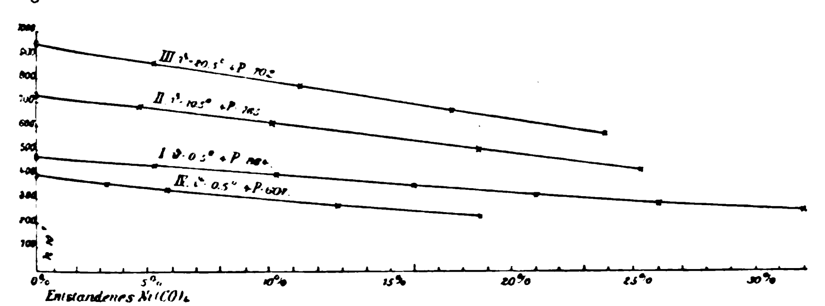


Fig. 17. Bildungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen. (Vier aufeinanderfolgende Versuche.)

---

1) Siehe hierüber van't Hoff, Vorlesungen I, 222. 225. — van't Hoff-Cohen, Studien 126.

2) van't Hoff, Vorlesungen I, 231. — Bodenstein, Gasreaktionen 33.

3) Der möglicherweise vorhandene Einfluss der Geschwindigkeit intermediärer Vorgänge wird hier vorläufig ausser acht gelassen; siehe S. 78.

4) k wurde berechnet nach der Formel für eine vollständige Reaktion zweiter Ordnung

Experimentell war das Verfahren folgendes: Ich liess zuerst bei 0·5° einen Bildungsvorgang bis zu gewissem Betrage fortschreiten, darauf bei 10·5° einen zweiten, bei 20·5° einen dritten. Ein vierter Versuch, wieder bei 0·5° angestellt, zeigte, dass die Wirksamkeit des Nickels etwas abgenommen hatte. Es wurde darum Versuch 1 mit 2, 3 mit 4 in Vergleich gebracht.

Tabelle 18a.

t	p	$Ni(CO)_4$	$k.10^7$	t	p	$Ni(CO)_4$	$k.10^7$
1. $\vartheta = 0·5°$	$4P = 864$		$a = 215·6$	2. $\vartheta = 10·5°$	$4P = 765$		$a = 184·1$
6′	829	5·4%	431	4′	738	4·7%	670
13	797	10·3	402	10	707	10·1	610
25	760	16·0	363	25	658	18·6	497
40	728	21·0	308	45	620	25·3	408
60	694	26·2	275				
90	857	31·9	242				
3. $\vartheta = 20·5°$	$4P = 702$		$a = 163·3$	4. $\vartheta = 0·5°$	$4P = 606$		$a = 151·2$
4	674	5·3	861	6	592	3·3	376
10	643	11·2	774	15	576	5·7	340
20	609	17·6	658	35	549	12·7	276
35	576	23·9	551	65	522	18·7	234

Das Verhalten der k-Werte und die Art der Extrapolation veranschaulicht Fig. 17.

Ich erhielt so die Werte:

	1. $\vartheta = 0·5°$	2. $\vartheta = 10·5°$	3. $\vartheta = 20·5°$	4. $\vartheta = 0·5°$
$k =$	470	720	950	400

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{720}{470} = 1·53 = n \qquad \frac{k_3}{k_4} = \frac{950}{400} = 2·37 = n^2$$

Temperaturkoëffizient $n_{10^0} = 1·53$ $\qquad n_{10^0} = 1·54$

2. Zersetzungsgeschwindigkeit.

Verwendet wurde ein Gefäss mit Blechstreifen (und Hg), das bei verschiedenen Temperaturen (70, 60, 50, 40°) mit $Ni(CO)_4$ gefüllt wurde. Um die Oberfläche konstant zu erhalten, liess ich die Zersetzung nur bis zu einem geringen Betrage fortschreiten; darauf wurde das Gefäss sofort evakuiert und auf eine andere Temperatur gebracht. Der Koëffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit k' wurde für den Anfangsteil der Reaktion berechnet.

Aus der Gleichung:

$$\frac{-dC_{Ni(CO)_4}}{dt} = k' C_{Ni(CO)_4},$$

folgt:

$$k' = -\frac{dC}{dt} \frac{1}{C}.$$

$-dC$ ist proportional der Druckzunahme, C dem Anfangsdruck[1]), also ergiebt sich — unter Einsetzung endlicher Differenzen —

$$k' = \frac{\Delta P}{\Delta t}\,\frac{1}{P}.$$

Tabelle 18b.

ϑ	k'		$n_{10^0} = \frac{k_1'}{k_2'}$
70°	Mittel aus drei Versuchen	= 0·0241	
			2·31
60°	$\frac{12·0}{3} \cdot \frac{1}{385}$	= 0·0104	
			2·19
50°	$\frac{4·7}{3} \cdot \frac{1}{340}$	= 0·00471	
			2·32
40°	$\frac{4·3}{5} \cdot \frac{1}{380}$	= 0·00203	

Der Temperaturkoëffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit (gegen 2·2 — 2·3 für $\Delta\vartheta = 10^0$) übertrifft mithin den der Bildungsgeschwindigkeit (1·5). Durch den verhältnismässig niedrigen Betrag des letzteren Temperaturkoëffizienten (für k) erklärt sich auch die auf S. 25 berührte Erscheinung, dass die Zeitdauer der Gleichgewichtseinstellung nicht so stark mit der Temperatur veränderlich war, wie anfangs erwartet.

Hemmende und fördernde Einflüsse.

Auf eigentümliche Störungen[2]) und Verzögerungen des Reaktionsverlaufes, beim Bildungs- wie beim Zersetzungsvorgange, ist schon mehrfach hingewiesen worden. Zusammenfassend sei erwähnt, dass eine grosse Zahl von Versuchen darum resultatlos verlaufen ist, weil — trotz grösserer Nickelmenge — die Reaktion entweder von Anfang an äusserst träge verlief oder nach brauchbarer Anfangsgeschwindigkeit unerwartet schnell zum Stillstand kam. Für den letzteren Fall gebe ich ein Beispiel.

Vernickeltes Gefäss, gefüllt mit $Ni(CO)_4$.

t	ϑ	P	p	Zersetzung
0	18·5°	251	251	—
3 Stunden	70	295·4	477	20·5%
1 Tag	70	295·4	605	34·9
	80	304	629	35·6
	90	320	667	36·2
2 Tage	90	320	685	38·0
2½ Tage	70	295·4	632	38·0

[1]) Die Wahl der Konzentrationseinheit ist hier — bei einer Reaktion erster Ordnung — auch für den Vergleich verschiedener Temperaturen freigestellt.

[2]) Über Störungen bei Gasreaktionen siehe Bunsen-Roscoe, Ostw. Klassiker 34, 76 f. — van't Hoff, Études 44 f., sowie die Arbeiten von V. Meyer und seinen Schülern.

Dabei zeigte sich noch ein Unterschied insofern, als bei manchen Versuchen nach dem Evakuieren und erneuter Füllung die frühere Reaktionsfähigkeit wenigstens annähernd wieder hergestellt war, in anderen Fällen aber die Hemmung bestehen blieb. Es scheint darnach, dass zu unterscheiden ist zwischen Einflüssen, die das Nickel chemisch verändern, und Wirkungen innerhalb der Gasphase, bezw. an der Grenzfläche der Phasen[1]). So einfach diese Unterscheidung prinzipiell ist, so schwierig ist es doch, in jedem einzelnen Falle mit Sicherheit anzugeben, ob eine chemische Veränderung oder eine rein katalytische Erscheinung[2]) (Beschleunigung oder Verzögerung) vorliegt.

Im folgenden sind die wichtigsten Beobachtungen empirisch zusammengestellt. Die Daten erheben keineswegs Anspruch auf Vollständigkeit; ist ja doch die Mehrzahl derselben nur gelegentlich und zufällig gewonnen worden.

1. Wasserdampf, in geringen Mengen vorhanden, scheint keinerlei Wirkung auszuüben[3]).

2. Spuren von Luft hemmen die Geschwindigkeit sehr stark oder heben die Reaktion vollständig auf.

Hier handelt es sich jedenfalls um eine chemische Wirkung (oberflächliche Oxydation), da durch Evakuieren und vielfaches Ausspülen mit *CO* keine Besserung zu erzielen war; nur längere Erhitzung des Gefässes mit *CO* auf 90—100° brachte eine geringe Erhöhung der Geschwindigkeit (nach erfolgter Abkühlung) hervor: ohne Zweifel eine Reduktionswirkung des Kohlenoxyds. Wie geschwind die lähmende Wirkung des Luftsauerstoffs vor sich geht, ist daraus zu ersehen, dass blosses rasches Ausspülen mit Luft genügt, die Reaktionsfähigkeit des Nickels zu beschränken oder zu vernichten.

3. Schwefelwasserstoff hebt, selbst in geringen Mengen, die „vergiftende" Wirkung des Luftsauerstoffs auf[4]).

---

[1]) Vergl. Bredig, Anorgan. Fermente. Habilitationsschrift 1901, 86. — Noyes. Diese Zeitschr. **19**, 599 (1896).

[2]) Vergl. Ostwald, Berührungswirkungen. Dekanatsprogramm 1897. — Ostwald, Grundriss der allg. Ch. 515ff. — J. Wagner, Diese Zeitschr. **28**, 33 (1898).

[3]) In einem Falle wurde sogar spurenhafte Bildung von $Ni(CO)_4$ in alkalischer Lösung beobachtet.

[4]) Anfängliche Beobachtungen, namentlich bei ungenügender Reinigung des zur Reduktion von *NiO* verwendeten Wasserstoffs, hatten zu der Vermutung geführt, dass H_2S hemmend wirke; genauere Prüfung ergab in überraschender Weise das gewissermassen entgegengesetzte Resultat. Vgl. auch Berthelot, Ann. Chim. Phys. (6) **26**, 567 (1892).

Näheres geht aus den folgenden Zahlen hervor.

Tabelle 19.

A. Elektrolyt. Nickel. Füllung mit CO. $\vartheta = 20°$.

t	1. „Träges" Nickel. $4P = 810$. $\Delta p (= 4P - p)$	2. Gefäss mit H_2S ausgespült. $4P = 748$. Δp
2′		15
4		29
8		54
15	3 mm	
33		151
60	5	
63		220
1100		468 mm = 83·5% $Ni(CO)_4$
1400	23	

B. Nickelblech. Füllung mit CO. $\vartheta = 32°$.

	1.	2. Mit Luft ausgespült	3. 10mal mit CO ausgespült	4. Nach Erhitzung	5. Mit H_2S ausgespült
	$4P = 788$	$4P = 778$	$4P = 769$	$4P = 711$	$4P = 623$
t	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp
2	3 mm	1	1		
3					13
5			2	2	
7					42
10	12	2			
12					63
15	20			4	
17					80
20		3			
27					101
30	37		3	9	
37					112
45	51			13	
52					128
60	63				
65		4		16	
67			Erhitzt auf 99°		139
82′					159 =
			Abgekühlt		35% $Ni(CO)_4$
15 Stdn.		8 = 1·3% $Ni(CO)_4$			
22 Stdn.			$\vartheta = 24°$ Bildung von 22·8% $Ni(CO)_4$		
48 Stdn.					$\vartheta = 21°$ Bildung von 58·8% $Ni(CO)_4$

C. Nickelblech. Füllung mit CO. $\vartheta = 30°$.

	1.	2. Luft	3. Alkoholdampf (+ Luft?)	4. H_2S	5. Mit CO mehrfach ausgespült
	$4P = 673$	$4P = 660$	$4P = 651$	$4P = 401$	$4P = 346$
t	Δp	Δp	Δp	Δp	Δp
1	12	1			
2	22		2	5	5
4	40	5		9	10
5	46				
7	55		4		
9	62	10		17	15
12			5		
14	77	14			
19′	88	17		27	22

Für 1, 4, 5 wurde k aus der Anfangsgeschwindigkeit, für $\Delta t = 9$, berechnet nach der Formel:

$$k = -\frac{\Delta C_{CO}}{\Delta t}\frac{1}{C^2_{CO}} = \frac{\Delta p}{\Delta t}\frac{1}{P^2}.$$

Es ergab sich für:

	1.	4.	5.
$k . 10^7$	= 123	95	122

Wenn auch die genaue Übereinstimmung von 1 und 5 nur Zufall sein mag, so geht doch deutlich hervor, dass das Nickel durch Behandlung mit H_2S annähernd die frühere Wirksamkeit wieder erlangt hat.

4. Einige Tropfen Quecksilber im Reaktionsgefäss wirken unter Umständen beschleunigend, allerdings anscheinend unter Beeinflussung des Gleichgewichtszustandes[1]) (durch Amalgambildung, siehe Tabelle 10). Diese Beschleunigung macht sich sowohl der Bildungs-, wie auch der Zersetzungsreaktion gegenüber geltend. Als Beleg seien einige Beispiele angeführt.

a. Bildungsreaktion.

1. Vernickeltes Gefäss, mit CO gefüllt. $\vartheta = 30{\cdot}1°$. $4P = 848$.
   In 20 Stunden war noch keine Druckabnahme bemerkbar.
2. Dasselbe Gefäss, neu gefüllt. $4P = 848$. $\vartheta = 30{\cdot}1°$.

t	$\Delta p = 4P - p$	Δp pro Minute	
15′	0	0—15′	0
Einige Tropfen Hg aus dem Manometer hinübergeführt.			
35′	3		
55	6	15—55′	= 0·15 mm
1080[2])	342	55—1080	= 0·33
1430	378	1080—1430	= 0·10

[1]) Die Bezeichnung „Katalysator" ist also unzulässig. Vgl. Koelichen, Diese Zeitschr. **33**, 153 (1900).

[2]) Der Versuch ist — über Sonnabend und Sonntag gehend — leider nicht vollständig beobachtet worden.

Eine starke Beschleunigung ist hier unverkennbar.

Ein anderes, ziemlich seltsames Bild zeigt ein weiterer Versuch.

3. Neues Gefäss, vernickelt. $4P = 796$. $\vartheta = 30 \cdot 1^{\circ}$.

t	Δp	Δp pro Minute
15	8·5	
30	16	
45	24	0—45′ = 0·53
Tropfen Hg		
60	28	
75	31	
90	33	
105	36	
120	39	
135	42	45— 135′ = 0·18
2900 [1]	466	135—2900′ = 0·14

Hier zeigt sich nach der Einfüllung von Quecksilber zunächst eine Verzögerung, die aber im Laufe der Zeit (zwischen 135 und 2900′) offenbar einer Beschleunigung (bezw. Erholung) Platz gemacht hat.

b. Zersetzungsreaktion.

Bei einem Zersetzungsversuch ist die beschleunigende Wirkung des Quecksilbers — durch Zufall — zuerst beobachtet worden [2]), und spätere, planmässige Versuche haben diesen Einfluss mehrfach bestätigt. Ich gebe ein zahlenmässiges Beispiel:

Vernickeltes Nickelblech. $\vartheta = 70^{\circ}$. $P = 226$.

	t	Δp	$Ni(CO)_4$	$Ni(CO)_4$ pro Minute	
Ohne Hg	2	17	2·5%		
	5	30	4·4		
	15	44	6·5		
	30	54	8·0		
	45	59	8·7		
	60	64	9·4	45— 60′	0·047%
	75	69	10·1	60— 75′	0·047
Mit Hg	90	79	11·6	75— 90′	0·10
	105	89	13·1	90—105′	0·10
	120	98	14·4	105—120′	0·09
	135	107	15·7		
	150	116	17·1		
	180′	161	19·3		

[1]) Siehe Anm. [2]) auf voriger Seite.

[2]) Durch unvorsichtige Handhabung des Manometers war bei einem Füllungsvorgang etwas Quecksilber in das vernickelte Zersetzungsgefäss geraten. Während nun bei dem vorangehenden Versuche das Gleichgewicht selbst bei 90° in acht Tagen noch nicht erreicht war, zeigte sich bei dem neuen Versuch eine verhältnismässig rasche Einstellung auch bei niederen Temperaturen (siehe Tabelle 8).



Fig. 18 zeigt graphisch die eigentümliche Beschleunigung des Vorganges durch Quecksilber.

Offenbar ist die beschleunigende Wirkung des — flüssigen oder dampfförmigen — Quecksilbers[1]) als eine auf irgend welchem Wege stattfindende günstige Beeinflussung der Nickeloberfläche zu deuten: einigermassen merkwürdig erscheint dabei die grosse Geschwindigkeit dieser Einwirkung (siehe Fig. 18).

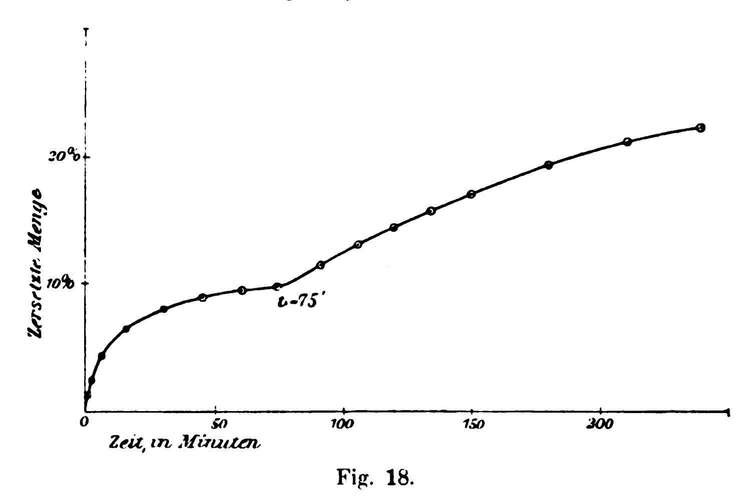


Fig. 18.

(Bei $t = 75'$ wurden einige Tropfen *Hg* eingeführt.)

Die angeführten Beispiele können genügen, ein Bild von den mannigfachen fördernden und hemmenden Faktoren zu geben, unter deren Herrschaft sich Bildung wie Zersetzung von gasförmigem Nickelkohlenoxyd abspielen kann. Zieht man noch die Veränderlichkeit der Oberfläche und die Beteiligung der Diffusions- und der Adsorptionsgeschwindigkeit, ferner den Einfluss von Temperatur und Konzentration (und damit gegebener wechselnder Lage des Gleichgewichts), sowie endlich die Möglichkeit intermediärer Vorgänge in Betracht, so nimmt es nicht Wunder, wenn für eine und dieselbe Reaktion die verschiedenartigsten empirischen Kurven gefunden werden. Ich gebe als Probe in Fig. 19 die Zersetzungskurven für vier aufeinander folgende Versuche in einem Gefäss mit gerolltem elektrolytischen Nickelblech. Wenn sich auch unschwer gewisseEinflüsse herauslesen lassen, so dürfte doch der Versuch einer erschöpfenden Analyse ein fruchtloses Bemühen sein[2]).

---

[1]) Oder sollten Spuren von *HgS* das Wirksame sein?

[2]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch 2^2, 288.

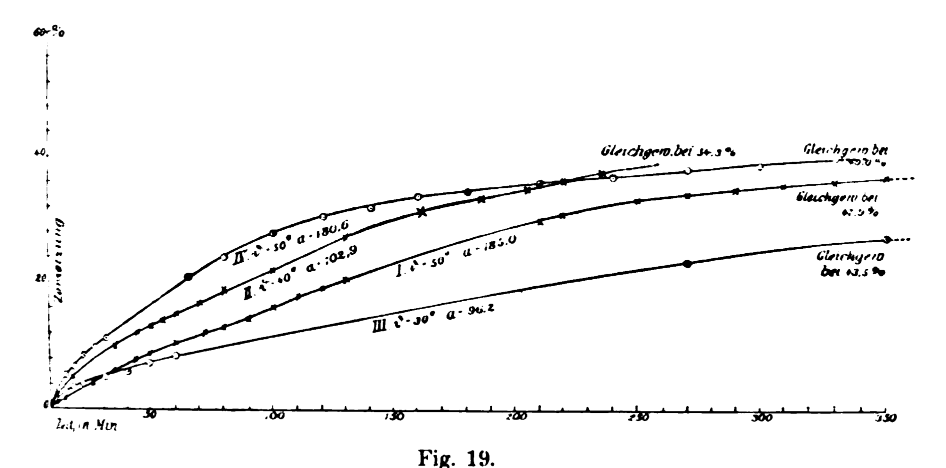


Fig. 19.
Zersetzung von $Ni(CO)_4$. (Gefäss mit elektrolytischem Blech und *Hg.*)

Einigermassen günstigere Bedingungen für kinetische Untersuchungen bieten **Bildungsversuche**, hauptsächlich darum, weil dabei keine neue Oberfläche von unkontrollierbarem Verhalten entsteht; doch trägt auch hier die Reaktion öfters ein scheinbar unregelmässiges und launenhaftes Gepräge. So bieten die Bildungsversuche bei mittleren Temperaturen das Aussehen, als ob bald die zweite, bald die dritte, vierte oder eine noch höhere Reaktionsordnung hinsichtlich der Verbindung zu $Ni(CO)_4$ herrschte. Anfängliche Versuche hatten bereits zu der Annahme geführt, dass eine Reaktion vierter Ordnung vorliege, und ich gebe in Tabelle 20 — sei es auch nur zu dem Zweck, an Beispielen darzuthun, wie leicht Irrtümer hinsichtlich der Reaktionsordnung entstehen können[1]), zwei Berechnungen, aus denen die Existenz der vierten Ordnung mit einiger Wahrscheinlichkeit gefolgert werden könnte.

Da die Integration der Gleichung:

$$-\frac{dx}{dt} = kx^4 - k'(a-x)$$

nicht unbedeutende Schwierigkeiten bietet[2]), wurde die Differentialgleichung angewandt, wobei in bekannter Weise endliche Differenzen eingesetzt wurden.

---

[1]) Vergl. Noyes, Diese Zeitschr. 18, 118 (1895).

[2]) Herr Professor Knoblauch hatte die Integration dieser Gleichung in dankenswerter Weise bereits in Angriff genommen. Nachdem es sich jedoch herausgestellt hatte, dass die anfängliche Annahme nicht zutreffend war, ist die — sehr umfangreiche und umständliche — Berechnung nicht zu Ende geführt worden.

Indem man k' gleich setzt: $K.k = \frac{k x_0{}^4}{a - x_0}$ (siehe S. 54), erhält man:

$$-k = \frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{(a - x_0)}{x^4 (a - x_0) - x_0^4 (a - x)}.$$

Hier bedeutet x die jeweilige Konzentration des Kohlenoxyds, x_0 diese Konzentration im Gleichgewichtszustand, a die Gesamtkonzentration.

Tabelle 20.

Scheinbare Geschwindigkeitskoëffizienten (vierter Ordnung).

1. Vernickeltes Nickelblech. $\vartheta = 30{\cdot}4°$. $4P = 841{\cdot}0$. $a = 188{\cdot}9$.

t	x	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	% $Ni(CO)_4$	$k.10^{11}$
5′	180	1·5	4	143
6		1		
10	174	1·2	8	131
11		1		
17	165	1·8	12	153
19		2		
32	152	4·2	19	131
38		6		
48	139	7·5	24	141
62		14		
107	113	8·4	37	163
139		32		
178	102	3·3	41	142
200		22		
264	83	1·5	56	129
292		28		
Beobachtet bis 4700′	45·4		76·0	$\log K = 4{\cdot}478$

2. Vernickeltes Nickelblech. $\vartheta = 30{\cdot}1°$. $4P = 903$. $a = 204{\cdot}0$.

t	x	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	% $Ni(CO)_4$	$k.10^{11}$
11	183	3·3	9	147
13		2		
17	175	2·8	14	149
19		2		
27	160	5·2	19	167
33		6		
39	152	3·3	24	156
44		5		
49	144	7·2	27	140
61		12		
74	131	6·0	34	136
89		15		
111	118	3·9	40	155
124		13		

t	x	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$Ni(CO)_4$	$k \cdot 10^{11}$
144	108	$\frac{5 \cdot 4}{25}$	46	160
169				
199	97	$\frac{4 \cdot 5}{30}$	50	172
229				
289	87	$\frac{3 \cdot 0}{30}$	57	179
319				
2970	42·5	$\frac{0 \cdot 9}{390}$	79	186
3360				
Beobachtet bis 6000'	36·0		82·3	$\log K = 4 \cdot 122$

In anbetracht der ungenauen Methode kann man sich verleiten lassen, die Übereinstimmung für genügend und die k-Werte als reell anzusehen. Doch ist durch die Angaben der Tabellen 14 und 16 unzweideutig erwiesen, dass die Bildung von $Ni(CO)_4$ bei konstantem Nickel (primär) ein Vorgang zweiter Ordnung ist.

V. Schluss.

Das wichtigste Ergebnis der kinetischen Untersuchungen besteht wohl darin, dass die Bildung von $Ni(CO)_4$ bei konstantem Nickel ein Vorgang zweiter, nicht vierter Ordnung ist. Dass die Ordnung einer Reaktion niedriger ist als die — nach der Reaktionsgleichung beurteilte — Zahl der reagierenden Molekeln von veränderlicher Konzentration, ist ja schon mehrfach beobachtet worden, so von van't Hoff[1]), Reicher[2]), Noyes und Wason[3]), Manchot und Herzog[4]), und es ist hierfür regelmässig die Erklärung gegeben worden, dass der beobachtete Vorgang stufenweise erfolgt, indem auf einen primären Vorgang, dessen Molekelzahl die Reaktionsordnung bestimmt[5]), mit endlicher oder „unendlicher“ Geschwindigkeit ein sekundärer folgt, der zu dem in der Reaktionsgleichung (rechts) bezeichneten Endprodukte führt. Findet der sekundäre Prozess mit messbarer Geschwindigkeit statt, ist also das Zwischenprodukt jeweils in bestimmter, aber variabler Menge vorhanden, so liegt der bekannte Typus einer Reaktion mit Folgewirkung vor, die gekennzeichnet wird durch das gleichzeitige Bestehen mehrerer Differentialgleichungen[6]). Analog ist wohl auch der vorliegende Fall zu er-

[1]) Études 85. — Vorlesungen I, 196.

[2]) Rec. Pays-Bas 4, 347 (1885). [3]) Diese Zeitschr. 22, 210 (1897).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 27, 398 (1901).

[5]) Ostwald. Lehrbuch der allgem. Chemie 2[2], 240. Siehe auch Schükarew, Diese Zeitschr. 38, 353 (1901).

[6]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2[2], 247. 249. 277 ff.

klären, nur dass zu der — mit endlicher oder unendlicher Geschwindigkeit stattfindenden — Folgereaktion eine Gegenreaktion hinzukommt, die (vielleicht) auch stufenweise vor sich geht.

Es ist dies wohl das erste Beispiel, dass bei einem **umkehrbaren** Vorgang die Reaktionsordnung abweicht von der Zahl der nach der Reaktionsgleichung in Wirksamkeit tretenden Molekeln veränderlicher Konzentration[1]), und es handelt sich darum, eine Vorstellung zu bilden über den Reaktionsmechanismus, derart, dass die kinetischen Betrachtungen im Einklang bleiben mit den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen. Das Auftreten der zweiten Potenz in der Geschwindigkeitsgleichung (für CO) giebt Veranlassung, hypothetisch eine intermediäre Bildung von Nickeldikarbonyl, $Ni(CO)_2$, anzunehmen, so dass der Vorgang der Bildung und der Zersetzung durch folgendes Symbol wiedergegeben würde:

$$Ni + 2\,CO \rightleftarrows Ni(CO)_2,$$
$$Ni(CO)_2 + 2\,CO \rightleftarrows Ni(CO)_4\ ^2).$$

Oder:

$$\left.\begin{matrix} CO \\ Ni \\ CO \end{matrix}\right\} \underset{k_4}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \begin{matrix} CO \\ Ni(CO)_2 \\ CO \end{matrix} \Bigg\} \underset{k_3}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} Ni(CO)_4.$$

Darnach kämen für die Gesamtgeschwindigkeit vier einzelne Geschwindigkeitskoëffizienten in Betracht:

k_1 für die Bildung von $Ni(CO)_2$ aus Ni und $2\,CO$,
k_2 „ „ „ „ $Ni(CO)_4$ „ $Ni(CO)_2$ und $2\,CO$,
k_3 für die Zersetzung von $Ni(CO)_4$ in $Ni(CO)_2$ und $2\,CO$,
k_4 „ „ „ „ $Ni(CO)_2$ „ Ni und $2\,CO$.

Vielleicht könnte man auch vermuten, dass nur die Bildung von $Ni(CO)_4$ stufenweise erfolgt, die Zersetzung aber unmittelbar Ni und $4\,CO$ ergiebt, so dass folgendes Schema zutreffender wäre:

$$Ni + 2\,CO = Ni(CO)_2,$$
$$Ni(CO)_2 + 2\,CO = Ni(CO)_4,$$
$$Ni(CO)_4 = Ni + 4\,CO.$$

Oder:

$$\begin{matrix} & Ni(CO)_4 & \\ \swarrow^{\varkappa_3} & & \nwarrow^{\varkappa_2} \\ CO & \xrightarrow{\varkappa_1} & Ni(CO)_2. \end{matrix}$$

---

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 343.

[2]) Ein ähnliches Schema gaben neuerdings Biltz und Preuner für die Dissociation des Schwefeldampfes: Diese Zeitschr. **39**, 341 (1901). Über Zwischenvorgänge siehe auch Ostwald, Diese Zeitschr. **34**, 248 (1901).

In diesem Falle beständen drei Geschwindigkeitskoëffizienten:

$\varkappa_1$ für die Bildung von $Ni(CO)_2$,
$\varkappa_2$ „ „ „ „ $Ni(CO)_4$,
$\varkappa_3$ für die Zersetzung von $Ni(CO)_4$ [1]).

Es kommt nun darauf an, ob $Ni(CO)_2$ jeweils in grösserer Menge oder nur in verschwindend kleiner Konzentration anwesend ist. Im ersteren Falle würde die manometrische Methode unzulässig, bezw. unzulänglich sein, da sie ja auf der Voraussetzung beruht, dass in messbarem Betrage nur CO und $Ni(CO)_4$ vorhanden sind.

Bisher sind keine Beobachtungen gemacht worden, die auf die Anwesenheit messbarer Mengen $Ni(CO)_2$ hinwiesen; auch ist ein Versuch, das vermutete Dikarbonyl isoliert herzustellen, ergebnislos verlaufen. Das Verfahren bestand darin, dass ein Kohlenoxydgasometer, der beständig nachgefüllt werden konnte (siehe Fig. 5), verbunden wurde mit einem Gefäss, das eine grössere Quantität Nickelpulver enthielt und unten in einen Behälter B endigte, der in einer Kältemischung von — 30° stand (Fig. 20). Das gebildete $Ni(CO)_4$ schlägt sich bei dieser Temperatur als weisse, krystallinische Masse nieder, und es konnte die Hoffnung gehegt werden, das hypothetische $Ni(CO)_2$, das nach Analogie mit den Eisenkarbonylen [2]) leichter flüchtig sein müsste, als Flüssigkeit neben (über) dem erstarrten $Ni(CO)_4$ zu erhalten. Das Ergebnis war, wie gesagt, ein negatives; doch wäre es immerhin der Mühe wert, den Versuch mit grösseren Substanzmengen und bei tieferer Temperatur — die stundenlang erhalten bleiben müsste — zu wiederholen.

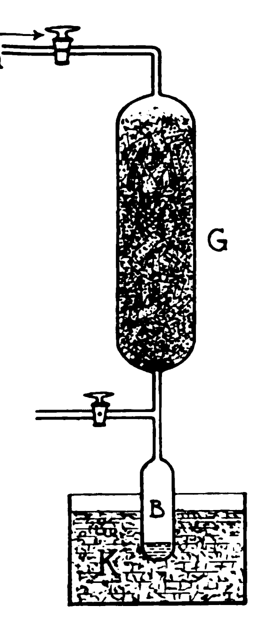


Fig. 20.

Alle Wahrscheinlichkeit spricht also dafür, dass das angenom

[1]) Formell ist noch ein drittes Schema aufstellbar:

$$Ni + 2CO \rightleftarrows Ni(CO)_2$$
$$2Ni(CO)_2 \rightleftarrows Ni + Ni(CO)_4.$$

Der durch die zweite Gleichung wiedergegebene Vorgang besitzt wenigstens äusserlich eine gewisse Ähnlichkeit mit einer Klasse interessanter Reaktionen, die in letzter Zeit durch Luther eingehend behandelt worden sind; vergl. Diese Zeitschr. **34**, 488 (1900); **36**, 385 (1901)

[2]) Hierüber siehe Dammer, Anorgan. Chemie III.

mene Nickeldikarbonyl nicht in nachweisbarer Menge in der Gasmischung des Reaktionsgefässes enthalten ist.

Es lässt sich nun weiter die Frage stellen, ob es möglich ist, für den Reaktionsverlauf bei mittleren Temperaturen, wo zu der anfänglichen Reaktion rasch eine Gegenreaktion tritt, Geschwindigkeitsgleichungen[1]) aufzustellen, die — unter Verwertung der Gleichgewichtskonstante — es ermöglichen, für jedes beliebige Stadium des Vorganges die Werte der einzelnen Geschwindigkeitskoëffizienten zu berechnen, wie dies ähnlich für den relativ einfacheren Fall einer Reaktion mit Folgewirkung, aber ohne Gegenreaktion (Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren) von Knoblauch[2]) geschehen ist. Die Konstanten k_1 und k_3, bezw. $\varkappa_1$ und $\varkappa_3$, die identisch sind mit den im Vorhergehenden als k und k' bezeichneten Koëffizienten der Bildungs- und der Zersetzungsgeschwindigkeit, lassen sich ja aus dem Anfangsteil der Reaktion, wo die Gegenreaktion noch verschwindend klein ist, feststellen; unzugänglich erscheinen aber die Koëffizienten der Zwischenvorgänge k_2 und k_4 (bezw. $\varkappa_2$). Sicher lässt sich nur sagen, dass dieselben — bei der geringen $Ni(CO)_2$-Konzentration — sehr gross sein und in einem bestimmten, möglicherweise auffindbaren Verhältnis stehen müssen, damit die Anhäufung von $Ni(CO)_2$ vermieden werde. Da sich aber über die Konzentration des hypothetischen $Ni(CO)_2$ nichts Bestimmtes aussagen lässt, so erhält man in dem System von aufzustellenden Geschwindigkeitsgleichungen immer zuviel Unbekannte, und es erscheint vor der Hand ziemlich schwierig, wenn nicht aussichtslos, den gesamten empirisch beobachteten Reaktionsverlauf (bei mittleren Temperaturen) mathematisch zu analysieren. Ich verzichte deshalb auch darauf, für die Teilreaktionen, aus denen sich die Hauptreaktion $Ni(CO)_4 \rightleftarrows Ni + 4CO$ wahrscheinlich zusammensetzt, nach dem Koëxistenzprinzip die einzelnen Geschwindigkeitsgleichungen aufzustellen und auf wenige unabhängige Gleichungen zu reduzieren[3]). Die weitere Bearbeitung dieser kinetischen Probleme bleibt der Zukunft überlassen.

Treten bei der Gesamtreaktion:

$$Ni + 4CO \rightleftarrows Ni(CO)_4$$

Zwischenvorgänge mit eigenen Geschwindigkeitskoëffizienten auf, so ist es nicht möglich, in gewohnter Weise (wie noch in Teil IV vor-

[1]) Diese Gleichungen hätten an die Stelle der Ausdrücke a. und b. Seite 54 zu treten, die sich als unzutreffend erwiesen haben.

[2]) Diese Zeitschr. **26**, 96 (1898).

[3]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2[2], 244. 277 ff.



läufig geschehen) die Gleichgewichtskonstante als Quotient zweier Geschwindigkeitskonstanten[1]) darzustellen. Doch lässt sich im Umriss zeigen, dass das Auftreten von Zwischenstufen der Formel für die Gleichgewichtskonstante wenigstens nicht widerspricht[2]). Legt man die Auffassung zu Grunde, dass Bildung wie Zersetzung stufenweise erfolgt, und dass auch im Gleichgewichtszustande eine geringe Menge $Ni(CO)_2$ vorhanden ist, so lässt sich der Gleichgewichtszustand als ein Zustand betrachten, in welchem ein doppeltes Gleichgewicht besteht, gemäss den Gleichungen:

$$1. \quad Ni + 2CO \rightleftarrows Ni(CO)_2,$$
$$2. \quad Ni(CO)_2 + 2CO \rightleftarrows Ni(CO)_4.$$

Ist a die Gesamtkonzentration, x die Konzentration des CO, y die des $Ni(CO)_2$ und $a - x - y$ die des $Ni(CO)_4$, so gilt:

für 1.: $$\frac{x^2}{y} = \mathfrak{K},$$

für 2.: $$\frac{x^2 y}{a - x - y} = \mathfrak{K}';$$

1. mit 2. multipliziert giebt:

$$\frac{x^4}{a - x - y} = \mathfrak{K}\mathfrak{K}',$$

oder, wenn y verschwindend klein ist gegenüber a und x:

$$\frac{x^4}{a - x} = \frac{C_{CO}{}^4}{C_{Ni(CO)_4}} = K.$$

Allgemein gilt ja das thermodynamische Postulat, dass die Änderung der freien Energie bei isothermen reversiblen Vorgängen nur durch den Anfangs- und den Endzustand bedingt ist, dass also das Gleichgewicht unabhängig sein muss von dem Wege, auf welchem es sich eingestellt hat. Es ist demnach für den Gleichgewichtszustand vollkommen gleichgültig, ob die Bildung von $Ni(CO)_4$ stufenweise oder unmittelbar erfolgt. Die Schwierigkeit, im vorliegenden

---

[1]) van't Hoff, Vorlesungen I, 199. — Ostwald, Grundriss 515. Beispiele finden sich bei Bodenstein, Gasreaktionen 31. 67; Diese Zeitschr. **13**, 104 (1894). — Knoblauch, Diese Zeitschr. **22**, 268 (1897). — Danneel, Diese Zeitschr. **33**, 415 (1900). — Über die Beziehungen zwischen Thermodynamik und Reaktionskinetik siehe auch Wegscheider, Diese Zeitschr. **39**, 257 (1901). — M. Wildermann, Diese Zeitschr. **30**, 371 (1899).

[2]) Es erscheint ja zunächst auffällig, dass in dem Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante die Konzentration des CO in der vierten, in der Geschwindigkeitsgleichung dagegen in der zweiten Potenz auftritt.

Falle die kinetische Betrachtungsweise im Einklange mit den thermodynamischen Forderungen durchzuführen, ist mithin mehr formal-mathematischer als prinzipieller Art.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Bei mittleren Temperaturen findet sowohl Bildung wie Zersetzung von Nickelkohlenoxyd statt.

2. Es lassen sich Gleichgewichtszustände verwirklichen zwischen Nickelmetall, Kohlenoxyd und gasförmigem Nickelkohlenoxyd, indem unter sonst konstanten Bedingungen von der Zersetzungs- wie von der Bildungsseite ein hinsichtlich der Zusammensetzung des Gasgemisches gleicher Endzustand erreicht wird.

3. Steigender Druck (zunehmende Konzentration) begünstigt in hohem Masse, wie theoretisch gefordert, die Bildungsreaktion, und zwar ist die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Druck ihrem Betrage nach eine derartige, wie sie durch den Ausdruck:

$$K = \frac{C_{CO}^4}{C_{Ni(CO)_4}}$$

geboten erscheint. Dies gilt jedoch nur für Versuche mit Nickelmetall von gleicher Beschaffenheit.

4. Bei Verwendung verschiedener Nickelmodifikationen (Blech — Amalgam — Pulver) ist die freie Energie des Systems nicht dieselbe, sondern zeigt Unterschiede, die hauptsächlich durch die Beteiligung der Oberflächenenergie verursacht zu sein scheinen. Demgemäss ist es nicht statthaft, in der Formel für die „wirkliche" Gleichgewichtskonstante:

$$[K] = \frac{C_{Ni} \cdot C_{CO}}{C_{Ni(CO)_4}}$$

die aktive Menge des Nickels — C_{Ni} — für alle Fälle konstant zu setzen. Von allen Nickelarten zeigt Nickelstaub die Gleichgewichtszustände mit der geringsten Zersetzung.

5. Das Gleichgewichtsverhältnis verschiebt sich, wie die bedeutende Wärmetönung der Reaktion verlangt, in hohem Grade mit der Temperatur. Dem Vorzeichen der Verbindungswärme entsprechend überwiegt bei tiefer Temperatur die Bildungsreaktion. Die Erzielung einer quantitativen Übereinstimmung zwischen thermochemischer Messung und thermodynamischer Berechnung steht noch aus.

6. Die Zersetzung von Nickelkohlenoxyd ist ein Vorgang erster, die Bildung — bei konstanter Nickelfläche — ein Vorgang zweiter Ordnung. Aus dieser Thatsache wird gefolgert, dass wenigstens die



Bildung von Nickelkohlenoxyd stufenweise — über ein Nickeldikarbonyl — stattfindet.

7. Der Temperaturkoëffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit übertrifft, wie theoretisch gefordert, den der Bildungsgeschwindigkeit.

8. Bildung und Zersetzung von Nickelkohlenoxyd sind ausserordentlich empfindlich gegen Spuren gewisser fremder Stoffe.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt von April 1900 bis September 1901.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Ostwald, für das dieser Arbeit gegenüber bewiesene lebhafte Interesse, wie überhaupt für mannigfache wohlwollende Förderung den verbindlichsten Dank auszusprechen. Ebenso drängt es mich, Herrn Privatdozent Dr. Max Bodenstein, unter dessen Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, meinen wärmsten Dank zu sagen für seine bereitwilligst erteilten Ratschläge und die thatkräftige Unterstützung, die er mir bei jeder Gelegenheit freundlichst gewährt hat. Endlich bin ich auch den Herren Prof. Dr. Wagner, Prof. Dr. Bredig, Privatdozent Dr. Luther und Assistent Dr. Böttger für mancherlei Anregung und Belehrung während meiner Studienzeit zu Dank verpflichtet.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

Über das Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniak nach Messungen seines Partialdrucks. I.

Von

R. Abegg und **H. Riesenfeld.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

Einleitung.

Gaus hat in einer Arbeit: „Über den Einfluss von Neutralsalzen auf die Tension des Ammoniaks aus wässeriger Lösung"[1]) im Verfolg der von Abegg und Bodländer[2]) aufgestellten Elektroaffinitätstheorie die komplexen Verbindungen der Schwermetallionen mit Ammoniak untersucht. Er hat gezeigt, dass das Bestreben, Komplexe zu bilden, mit wachsender Elektroaffinität der Kationen abnimmt, derart, dass die edlen, gleichzeitig schwach elektroaffinen Metalle Ammoniakkomplexe im weitgehendsten Masse bilden, während die an und für sich schon starken Alkaliionen kaum mehr solche Verbindungen eingehen.

Aber auch im letzteren Falle, selbst wenn keine komplexen Verbindungen auftreten, ist eine Beeinflussung der Löslichkeit durch die Salze zu bemerken. Diese Änderung der Löslichkeit, welche physikalischer Natur ist, hängt jedoch nicht allein von den Kationen ab, sondern ist auch im wesentlichen auf Rechnung der Anionen zu setzen[3]).

Zur weiteren Untersuchung dessen wurde die folgende Arbeit angestellt, um den Einfluss der Anionen auf das Lösungsvermögen des Wassers für Ammoniak zu untersuchen.

Versuchsanordnung.

Die praktische Ausführung der Versuche geschah ähnlich, wie sie von Gaus[4]) angegeben wurde: Knallgas, dessen Volum voltametrisch

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 236 (1900).

[2]) Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik: Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899).

[3]) V. Rothmund, Die Änderung der Löslichkeit durch Salze: Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900). [4]) Loc. cit. S. 238.

bestimmt wird, passiert die ammoniakalische Flüssigkeit. Das Gas, das sich mit Ammoniak bis zu dessen Partialdruck gesättigt hat, wird in bekannte Säure geleitet und die Menge des übergeführten Gases aus der Leitfähigkeitsabnahme der Säure bestimmt, die bei vollständiger Neutralisation auf etwa $^1/_3$ der ursprünglichen Leitfähigkeit sinkt, denn es ist annähernd: $\Lambda_{HCl} = 360$, $\Lambda_{NH_4Cl} = 120$.

Zu den Versuchen wurden verschiedene Knallgasvoltameter (siehe Fig. 1a) benutzt, die als Elektroden entweder Nickel- oder Platinbleche und als Flüssigkeit reine Natronlauge enthielten[1]. Hierbei ist ganz besonders darauf zu sehen, dass die Lauge vollständig frei von Chlor ist; durch Nichtbeachtung dieser Vorschrift wurden längere Zeit unbrauchbare Resultate erzielt.

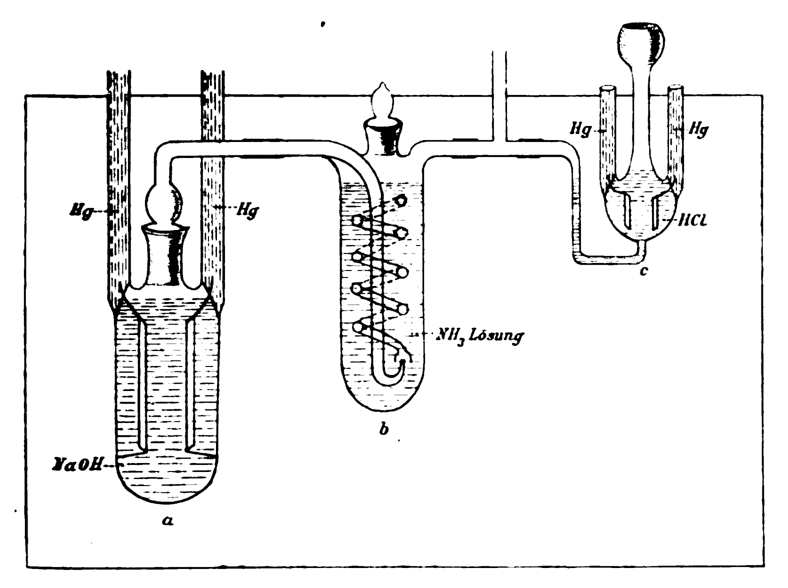


Fig. 1.

Als Sättigungsgefäss diente eine kleine Waltersche Flasche (siehe Fig. 1b) von Hugershoff in Leipzig nach Vorschrift angefertigt, die ca. 60 ccm enthielt. Um eine auch bei geringem Flüssigkeitsvolum möglichst vollkommene Sättigung des Gases mit Ammoniak zu erreichen, steigt das eintretende Gas nicht senkrecht in die Höhe, sondern muss ein langes Spiralrohr passieren; hierdurch wird eine intensive Berührung des Gases mit der Flüssigkeit erzielt und letztere gleichzeitig durch den Gasstrom gerührt. In dem Hals der Flasche befand sich eine mit ein-

[1] Öttel, Elektrochem. Übungsaufgaben 1897, 5.

geschliffenem Glasstöpsel verschliessbare kleine Öffnung, durch die vermittelst einer Pipette nach jedem Versuch eine bestimmte Menge der Flüssigkeit zum Titrieren herausgeholt werden konnte. Selbst bei ziemlich schnellem Durchtreiben des Gases trat auch bei nur einer Flasche vollständige Sättigung des Gases mit Ammoniak ein. Die Konzentration des NH_3 änderte sich nach jedem Versuch nur unwesentlich, so dass sein Titer praktisch als konstant angesehen werden konnte; denn zur vollständigen Neutralisation der angewandten 5 ccm 0·01-norm. Säure (= 0·05 Millimol) des Leitfähigkeitsgefässes sind ebenfalls 0·05 Millimol NH_3 erforderlich, die aus 60 ccm von 1-norm. oder 0·5-norm. Ammoniaklösung entführt werden, d. h. von 60, resp. 30 Millimol NH_3 verschwinden bei jedem Versuch ca. 0·1, resp. 0·2 %.

Die Leitfähigkeitsgefässe (s. Fig. 1c) wichen von den von Gaus beschriebenen etwas ab; die Elektrodenzuleitungen waren nämlich durch Glasröhren isoliert und konnten deshalb ohne den von Gaus benutzten, mit flüssigem Paraffin angefüllten Glasmantel in das Thermostatenwasser gestellt werden, so dass sie schnell dessen Temperatur annahmen; sie enthielten 5 ccm ca. 0·01-norm. Säure, deren Druckhöhe 2·7 cm betrug, in Quecksilber umgerechnet 2 mm.

Sämtliche Apparate (s. Fig. 1), durch dickwandigen Gummischlauch miteinander verbunden, befanden sich in einem Thermostaten, der durch einen Chloroformregulator auf konstanter Temperatur gehalten wurde; die Versuche wurden bei 25·05—25·1° ausgeführt.

Zur Messung des Dampfdruckes wurde die Sättigungsflasche mit ca. 0·5-, resp. 1·0-norm. ammoniakalischer Flüssigkeit und das Leitfähigkeitsgefäss mit 5 ccm ca. 0·01-norm. Salzsäure gefüllt.

Zur genauen Bestimmung der Knallgasmenge wurde ein Kupfervoltameter eingeschaltet und der Strom durch Einsenken der Kupferplatte in die Flüssigkeit geschlossen.

Das sich entwickelnde Knallgas ging zunächst in die Sättigungsflasche und von da mit NH_3-Gas beladen in das Leitfähigkeitsgefäss. Die Abnahme der bekannten Leitfähigkeit der reinen HCl bei ihrer Umwandlung in NH_4Cl wurde nach der Kohlrauschschen Methode gemessen und der Knallgasstrom kurz vor der Sättigung, nämlich immer bei Erreichung eines bestimmten Teilstriches der Brückenwalze, unterbrochen, indem die Kupferplatte des Voltameters aus der Flüssigkeit genommen wurde.

Nunmehr wurde die Leitfähigkeit des Gemisches von $HCl + NH_4Cl$ gemessen, das durch Überführung von so viel NH_3 entstanden ist, als der Gewichtszunahme der Kupferplatte entsprach. Darauf wurde bis

zur vollständigen Neutralisation Gas eingeleitet, und wenn die Leitfähigkeit der Flüssigkeit im Leitfähigkeitsgefäss konstant blieb [1]), der Versuch beendet. Zur Ausführung von Kontrollversuchen brauchte nur das Leitfähigkeitsgefäss gewechselt zu werden; im übrigen konnten die anderen Apparate verbunden bleiben, da ja zur Bestimmung des NH_3-Titers durch die Öffnung im Hals der Flasche einige ccm herauspipettiert und diese durch neue Flüssigkeit ersetzt werden konnten.

In den meisten Fällen wurden Kontrollversuche angestellt, so dass die angegebenen Zahlen stets das Mittel aus den vorgenommenen Versuchen bezeichnen [2]).

Gemessen wurden insgesamt drei Stadien der HCl-Leitfähigkeit:

1. der reinen Salzsäure,
2. der bereits grösstenteils gesättigten HCl, entsprechend der Zunahme des Kupfers,
3. der vollständig neutralisierten HCl.

Bezeichnet man die drei bez. Leitfähigkeiten in willkürlichen Einheiten mit λ_α, λ_β, λ_γ und den Titer der angewandten 5 ccm Salzsäure mit a, so lässt sich die Menge der übergeführten Mole Ammoniak berechnen aus der Formel:

$$m = \frac{\lambda_\alpha - \lambda_\beta}{\lambda_\alpha - \lambda_\gamma} \cdot 5a.$$

Bezeichnet weiter:

B den herrschenden Barometerdruck,
τ die Tension des Wasserdampfes bei 25°,
Cu die bei einem Versuch abgeschiedene Menge Kupfer,
so gilt nach der von Gaus [3]) angegebenen Ableitung für den Dampfdruck D des Ammoniaks folgender Wert:

$$D = \frac{(B+2)^2}{\left(1 + 23{\cdot}63\,\frac{Cu}{m}\right)(B + 2 + \tau)}. \qquad (1)$$

Dieser als „absoluter Dampfdruck" zu bezeichnende Wert giebt unter Voraussetzung der Gültigkeit des Henryschen Gesetzes vermittelst Division durch die Konzentration c des Ammoniaks den „molekularen Dampfdruck" E:

$$E = \frac{D}{c},$$

[1]) Die ersten Mengen des über die Neutralisation eingeleiteten NH_3 bewirken aus bekannten Gründen keine merkliche Änderung der Leitfähigkeit.

[2]) Die Unterschiede der einzelnen Bestimmungen betrugen höchstens ± 0·05 mm.

[3]) Loc. cit.

oder, da $c = \frac{n \cdot a}{5}$ (n = Anzahl der ccm a-norm. HCl, die zur Neutralisation von 5 ccm der Ammoniaklösung aus der Sättigungsflasche gebraucht wurden):

$$E = \frac{(B+2)^2}{\left(\frac{n \cdot a}{5} + 23 \cdot 63 \frac{Cu \cdot n \cdot a}{5m}\right)(B+2+\tau)}$$

$$= \frac{(B+2)^2}{\left(\frac{n \cdot a}{5} + \frac{23 \cdot 63\, Cu \cdot n\, (\lambda_\alpha - \lambda_\gamma)}{25 \cdot (\lambda_\alpha - \lambda_\beta)}\right)(B+2+\tau)}. \quad (2)$$

Der Titer der Salzsäure wurde durch Leitfähigkeit zu 0·00908 bestimmt; derselbe Wert ergab sich auf alkalimetrischem Wege, indem die Salzsäure mit einer bekannten, genau abgewogenen Oxalsäure verglichen wurde.

Da der Grad der Sättigung der Salzsäure im Leitfähigkeitsgefäss durch den Bruch $\frac{\lambda_\alpha - \lambda_\beta}{\lambda_\alpha - \lambda_\gamma}$ [1]) dargestellt wird, so ergiebt sich, dass die absolute Grösse der Leitfähigkeit, mithin auch die Kapazität des Gefässes, unbekannt bleiben konnte. Zur Ermittelung des HCl-Titers wurde sie jedoch festgestellt und ergab sich zu 0·4572.

Die Salzsäure im Leitfähigkeitsgefäss wurde durch genaue Verdünnung aus einer stärkeren hergestellt, welche zur Titration des Ammoniaks der Sättigungsflasche benutzt wurde. Ein etwaiger Fehler in der Titerbestimmung würde sich im Resultat geltend machen, indem er einen umgekehrt proportionalen Fehler im molekularen Dampfdruckwerte ausmachen würde [2]).

Die untersuchten ammoniakalischen Lösungen waren in Bezug auf NH_3 grösstenteils ca. 1-normal; nur zur Ermittelung der Abhängigkeit des NH_3-Druckes von der NH_3-Konzentration wurden auch Versuche mit 0·5-norm. NH_3 angestellt.

Der Dampfdruck einer 1-norm. Ammoniaklösung ergab genau den von Gaus [3]) gefundenen Wert:

$$D = 13 \cdot 45 \text{ mm},$$

---

[1]) In dieser Formel hatten λ_α und λ_γ, als Leitfähigkeiten der immer gleich starken HCl und der neutralen NH_4-Flüssigkeit stets einen konstanten Wert; für λ_β konnte der Wert konstant erhalten werden, indem immer bei Erreichung eines bestimmten Teilstriches auf der Brückenwalze der Strom unterbrochen wurde. Die einzige Variable bei Ausführung eines Versuches war also nur die Gewichtszunahme der Kupferplatte, die der Knallgasmenge und somit der übergeführten Menge NH_3 entsprach; die stets konstanten Werte für λ_α und λ_γ bildeten zugleich ein Kriterium für den richtig bestimmten Titer der Salzsäure.

[2]) Wie aus Formel (2) ersichtlich. [3]) Loc. cit. S. 243.



für 0·506-norm. NH_3 wurde $E = 13·27$ mm ermittelt, während aus Gaus[1]) $E = 13·30$ mm interpoliert wird; beide Zahlen stimmen innerhalb der Versuchsfehler miteinander gut überein.

Abhängigkeit des NH_3-Partialdrucks von der NH_3-Konzentration.

Die ersten Versuche galten der Frage, in welcher Weise die Ammoniakdampfdrucke aus Salzlösungen von der Konzentration des Ammoniaks abhängig sind.

Zu diesem Zwecke wurden zwei NH_3-Konzentrationen, ca. 0·5- und 1·0-norm., verwandt, in denen einige Salze in drei verschiedenen Konzentrationen gelöst wurden.

Bezeichnen c_1 und c_2 die bez. Konzentrationen des schwächeren und stärkeren NH_3, D_1 und D_2 die bez. absoluten Dampfdrucke, so ergiebt sich folgende Tabelle 1 der NH_3-Konzentrationsfunktion.

Tabelle 1.

Salz	Konzentr. des Salzes	c_1	c_2	D_1 mm	D_2 mm	$\frac{c_1}{c_2} : \frac{D_1}{D_2}$
KCl	0·5	0·528	1·06	7·65	15·38	1·00
„	1·0	0·528	1·052	8·22	16·33	1·00
„	1·5	0·529	1·052	8·62	17·50	1·02
KBr	0·5	0·529	1·05	7·50	14·85	1·00
„	1·0	0·531	1·050	8·00	15·65	1·01
„	1·5	0·540	1·050	8·40	16·50	1·01
KJ	0·5	0·530	1·035	7·28	14·35	1·01
„	1·0	0·530	1·022	7·40	14·60	1·02
„	1·5	0·529	1·010	7·60	14·96	1·02
LiCl	0·5	0·474	1·02	6·36	14·00	1·02
„	1·0	0·472	1·02	6·25	13·62	1·01
„	1·5	0·469	1·01	6·04	13·00	1·00
Reines NH_3	—	0·506	1·00	6·71	13·45	1·01

Die übereinstimmenden Werte für den Faktor der letzten Rubrik zeigen, dass das Verhältnis von Ammoniakkonzentration und Dampfdruck ziemlich genau konstant ist. Der Mittelwert $\frac{c_1}{c_2} : \frac{D_1}{D_2}$ ist im Mittel 1·01, gleich dem für reines salzfreies Ammoniak gefundenen 13·45 : 13·27.

Daraus ergiebt sich, dass der molekulare Ammoniakdruck E auch in einer Salzlösung aus beliebigen Ammoniakkonzentrationen innerhalb der Konzentrationen von ca. 0·5—1·0-norm. nach dem Henryschen Gesetz berechnet werden kann.

Daher wurden auch alle folgenden Untersuchungen über die Einwirkung von Salzen auf die ammoniakalische Lösung mit nur einer NH_3-Konzentration, nämlich ca. 1-norm. NH_3, angestellt.

[1]) Loc. cit. 247.

Abhängigkeit des NH_3-Partialdrucks von der Salzkonzentration.

Die Salze, meistens von Kahlbaum bezogen, wurden in drei verschiedenen Konzentrationen, 0·5-, 1·0- 1·5-norm., dem Ammoniak zugesetzt, und zwar wurden hauptsächlich Kaliumsalze, einige Natrium- und Lithiumsalze verwendet; in der folgenden Tabelle 2 bezeichnen die unter E aufgeführten Werte den molekularen Dampfdruck der betreffenden Salze in 1-norm. NH_3, während die ΔE benannten Zahlen die Differenz zwischen dem molekularen Dampfdruck E und dem Dampfdruck 13·45 mm einer 1-norm. reinen NH_3-Lösung angeben (in mm).

Tabelle 2.

Salzzusatz in Mol	E			ΔE		
	0·5	1·0	1·5	0·5	1·0	1·5
KCl	14·49	15·53	16·63	1·04	2·08	3·18
KBr	14·14	14·89	15·70	0·69	1·44	2·25
KJ	13·85	14·28	14·80	0·40	0·83	1·35
KOH	15·80	18·80	22·19	2·35	5·35	8·74
$NaCl$	14·32	15·14	15·96	0·87	1·69	2·51
$NaBr$	13·95	14·69	15·10	0·50	1·24	1·65
NaJ	13·51	13·58	13·66	0·06	0·13	0·21
$NaOH$	15·37	17·09	18·80	1·92	3·64	5·35
$LiCl$	13·72	13·35	12·87	0·27	— 0·10	— 0·58
$LiBr$	13·43	12·94	12·35	— 0·02	— 0·51	— 1·10
LiJ	13·05	12·28	11·27	— 0·40	— 1·17	— 2·18
$LiOH$	15·56	16·64	17·51	2·11	3·19	4·06
KF	16·04	18·65	21·47	2·59	5·20	8·02
KNO_3	14·59	15·61	16·75	1·14	2·16	3·30
KNO_2	14·62	15·72	16·85	1·17	2·27	3·40
KCN	14·55	15·70	16·86	1·10	2·25	3·35
$KCNS$	14·45	15·50	16·54	1·00	2·05	3·09
KBO_2	16·54	19·88	23·70	3·09	6·43	10·25
$^1/_2\ K_2SO_4$	15·37	17·42	19·85	1·92	3·97	6·40
$^1/_2\ K_2SO_3$	15·54	17·52	19·93	2·09	4·07	6·48
$^1/_2\ K_2CO_3$	17·10	20·75	24·40	3·65	7·30	10·95
$^1/_2\ K_2CrO_4$	15·52	17·46	19·93	2·07	4·01	6·48
$^1/_2\ K_2C_2O_4$	15·52	17·46	19·93	2·07	4·01	6·48
$(CH_3COO)K$	15·55	17·59	19·67	2·10	4·14	6·22
$(COOH)K$	15·49	17·70	19·83	2·04	4·25	6·38
$^1/_2\ K_2HPO_4$	15·64	17·99	20·29	2·19	4·54	6·84
$^1/_2\ Na_2S$	15·18	16·94	18·55	1·73	3·49	5·10
$KClO_3$ 0·25-n.	14·51	—	—	1·06	—	—
$KBrO_3$ 0·25	14·31	—	—	0·86	—	—
KJO_3 0·25	14·14	—	—	0·69	—	—

Die Betrachtung der Tabelle 2, 2a zeigt, dass die Erhöhung des Dampfdrucks ziemlich proportional mit der Salzkonzentration verläuft; noch besser kann diese Beobachtung aus folgender abgeleiteten Tabelle 3 und 3a gewonnen werden, in der die molekularen Dampfdruckerhöhungen, also die Werte $\frac{\Delta E}{n}$ berechnet sind.

Tabelle 2a.
Dampfdruckwerte nach Gaus.

Salz 0·4-n.	E	ΔE	Salz 0·4-n.	E	ΔE
$NaOH$	14·96	1·51	NH_4NO_3	13·43	— 0·02
KCl	14·45	1·00	$BaCl_2$	13·43	— 0·02
$^1/_2(NH_4)_2SO_4$	14·42	0·97	NH_4J	13·20	— 0·25
$^1/_2(NH_4)_2C_2O_4$	14·27	0·82	NH_4CNS	13·18	— 0·27
$NaCl$	14·24	0·79	$SrCl_2$	13·16	— 0·29
$^1/_2(NH_4)_2C_4H_4O_6$	13·83	0·38	$CaCl_2$	12·68	— 0·77
NH_4Cl	13·53	0·09	$MgCl_2$	11·44	— 2·01

Tabelle 3.

Salz	$\frac{\Delta E}{0·5}$	$\frac{\Delta E}{1·0}$	$\frac{\Delta E}{1·5}$
KCl	2·08	2·08	2·12
KBr	1·33	1·44	1·50
KJ	0·80	0·83	1·00
KOH	4·70	5·35	5·70
$NaCl$	1·74	1·69	1·67
$NaBr$	1·00	1·24	1·10
NaJ	0·12	0·13	0·14
$NaOH$	3·84	3·64	3·56
KF	5·18	5·20	5·35
KNO_3	2·28	2·16	2·20
KNO_2	2·34	2·27	2·26
KCN	2·20	2·25	2·23
$KCNS$	2·00	2·05	2·06
$^1/_2K_2SO_4$	3·84	3·97	4·26
$^1/_2K_2SO_3$	4·18	4·07	4·32
$^1/_2K_2CO_3$	7·30	7·30	7·30
$^1/_2K_2CrO_4$	4·14	4·01	4·32
$^1/_2K_2C_2O_4$	4·14	4·01	4·32
CH_3COOK	4·20	4·14	4·15
$HCOOK$	4·08	4·25	4·25
$^1/_2K_2HPO_4$	4·38	4·54	4·56
KBO_2	6·18	6·43	6·84
$^1/_2Na_2S$	3·46	3·49	3·40
$KClO_3$	4·24	—	—
$KBrO_3$	3·44	—	—
KJO_3	2·76	—	—

Für die von Gaus gemessenen Salze sind die entsprechenden Werte:

Tabelle 3a.

Salz	$\frac{\Delta E}{n}$	NH_4-Salz	$\frac{\Delta E}{n}$
$NaOH$	3·8	$^1/_2SO_4''$	2·4
$NaCl$	2·0	$^1/_2C_2O_4''$	2·05
KCl	2·5	$^1/_2C_4H_4O_6''$	0·95
$BaCl_2$	— 0·05	Cl'	0·22
$SrCl_2$	— 0·72	NO_3	— 0·05
$CaCl_2$	— 1·9	CNS'	— 0·7
$MgCl_2$	— 5·0	J	— 0·6

Die Übereinstimmung mit unseren Zahlen ist für die beiderseitig gemessenen Stoffe *NaOH* sehr gut, für *KCl* und *NaCl* mässig.

Für die grosse Mehrheit der Salze — mit Ausnahme der *Li*-Salze, auf welche später besonders eingegangen werden soll — ist die molekulare Dampfdruckerhöhung für die verschiedenen Konzentrationen jedes Salzes nahezu gleich, so dass man, ähnlich wie für das Ammoniak, auch die Konzentrationsfunktion der Salze als linear betrachten kann.

Da jedoch öfters ein geringer, immerhin aber merklicher Gang der molekularen Dampfdruckerhöhungen vorhanden ist, so darf man die gefundenen Beziehungen nicht auf weite Konzentrationsintervalle ausdehnen.

Andere Konzentrationsberechnungen.

Es war von Interesse, zu untersuchen, ob die bisherigen Resultate, die auf Grund der Arrheniusschen Berechnungsart dargestellt wurden, bei Anwendung einer von dieser verschiedenen Rechnungsweise in einem anderen Lichte erscheinen.

Eine solche Zählungsweise ist die Raoultsche, welche die Konzentration auf 100 g Lösungsmittel angiebt.

Nach dem Beispiel Abeggs[1]) wurden daher die Arrheniusschen Werte in Raoultsche umgerechnet.

Die Dichten der Salzlösungen sind teils mit Hilfe der Moduln[2]) berechnet, teils den Tabellen von „Landolt-Börnstein" entnommen.

Aus einem Beispiel gehen die Beziehungen der beiden Berechnungen deutlich hervor. Es sei

n = die Salzkonzentration, E der molekulare Dampfdruck nach Arrhenius,
n' = „ „ E' „ „ „ „ Raoult.

Die Dichte einer 1-n. *KCl*-Lösung ist gleich der einer 1-n. NH_4Cl 1·0157
+ dem Modul für *K* 289
1·0446

d. h. 1 Liter einer 1-norm. *KCl*-Lösung wiegt 1044·6 g.

Diese Lösung enthält 74·6 g $KCl + x$ g H_2O, $x = 1044·6 - 74·6$ g = 970 g,
d. h. 1 Liter = 1000 ccm einer 1-n. *KCl*-Lösung enthalten 970 g = 970 ccm Wasser,
so dass die 76·4 g *KCl* ein Volum von 1000 — 970 ccm = 30 ccm einnehmen.

Eine 1-n. NH_3-Lösung hat das spezifische Gewicht von 0·9928 g
d. h. 1 Liter wiegt 992·8 g
Darin sind NH_3 enthalten 17 g
so dass 975·8 g H_2O

[1]) Studien über Gefrierpunkte konzentrierter Lösungen: Diese Zeitschr. **15**, 2 (1894).

[2]) Siehe W. Nernst, Theoretische Chemie (II. Aufl.) 368.



vorhanden sind. Die 17 g NH_3 nehmen also ein Volum von

$$1000-975{\cdot}8 = 24{\cdot}2 \text{ ccm ein.}$$

1000 ccm einer gleichzeitig 1-n. KCl- + 1-n. NH_3-Lösung enthalten also

$$30 \text{ ccm } KCl + 24{\cdot}2 \text{ ccm } NH_3.$$

Der Rest ist Wasser = 1000 — (30 + 24·2) = 945·8 ccm[1].

Eine Lösung von 1 n KCl + 1 n NH_3, deren Dampfdruck E ist, enthält also 945·8 g Wasser; sind dagegen 1000 g Wasser da, so ändert sich die Lösung in eine solche von 1 n' KCl + 1 n' NH_3, deren Dampfdruck nunmehr E' wird; es bestehen dann die Beziehungen:

$$n' = \frac{n}{0{\cdot}9458}, \qquad E' = E \,.\, 0{\cdot}9458,$$

im vorliegenden Falle wird:

$$n' = \frac{1}{0{\cdot}9458}, \qquad E' = 15{\cdot}53 \,.\, 0{\cdot}9458.$$

In gleicher Weise sind für einige Salze die Werte nach Raoult berechnet und in folgender Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Salz	n'			E'		
KCl	0·52	1·058	1·61	13·90	14·69	15·48
KBr	0·522	1·065	1·63	13·54	13·97	14·43
KJ	0·526	1·078	1·66	13·18	13·23	13·50
KOH	0·516	1·05	1·57	15·32	18·12	21·24
K_2SO_4	0·518	1·05	1·592	14·80	16·61	18·70
$LiCl$	0·517	1·045	1·585	13·25	12·78	12·19

Der Dampfdruck einer 1-norm. reinen NH_3-Lösung, also von 17 g NH_3 + 1000 g H_2O, nach Raoultscher Rechnung beträgt 13·10 mm.

Zum besseren Vergleich sind auf beistehender Fig. 2 beide Konzentrationsrechnungen graphisch dargestellt, in einem Koordinatensystem, dessen Abscissen die Salzkonzentrationen und dessen Ordinaten die Dampfdruckwerte darstellen.

Ein Vergleich zeigt, dass die Kurven nach Raoultscher Rechnung gegen die Konzentrationsaxe tiefer liegen und bei vollständiger Einzeichnung dichter nebeneinander kommen würden als nach Arrhenius. Dies letztere gilt allerdings nur für die Kurven oberhalb der Abscissenaxe; für die Lithiumsalze tritt naturgemäss der umgekehrte Fall ein, dass ihre Abweichungen von der Abscissenaxe in Raoultscher Zählung grösser werden.

---

[1]) Diese Art der Umrechnung kann zwar keine genauen Resultate liefern, weil weder Kontraktionen, noch Dilatationen, die bei Herstellung der Lösungen aus den Komponenten entstehen, berücksichtigt sind; doch genügt sie für den vorliegenden Vergleichszweck.

Für die Darstellung der Resultate bietet die Raoultsche Berechnung keinerlei Vorzüge zur Erkennung von Gesetzmässigkeiten; im Gegenteil ergiebt die Arrheniussche Zählung, wie oben konstatiert, eine etwas nähere Linearität der Konzentrationsfunktionen und empfiehlt sich so schon wegen ihrer mathematischen Einfachheit.

Sie soll daher auch weiterhin beibehalten werden.

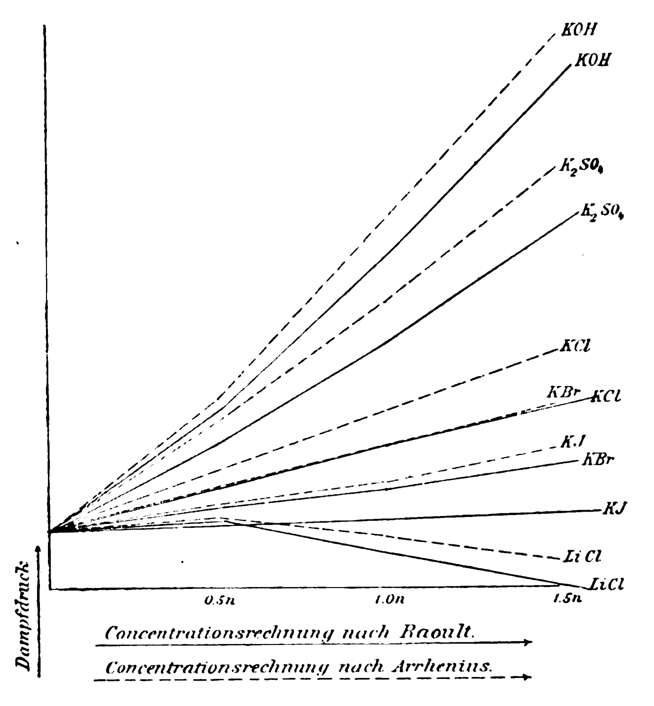


Fig. 2.

Die Resultate.

In Arrheniusscher Rechnung sind auf umstehender Fig. 3 die Zahlen aus Tabelle 2 in Kurven dargestellt, die sich, wie man sieht, ziemlich auffällig in zwei Gruppen teilen: $\Delta E/n < 2{\cdot}3$ und $> 3{\cdot}5$.

1. Die Salze, welche eine verhältnismässig geringe Erhöhung des Dampfdrucks geben, enthalten ausschliesslich einwertige Anionen.

2. Die Salze, welche weit höher liegen als die unter 1. erwähnten, sind die aller mehrwertigen Anionen, sowie der einwertigen des Hydroxyds, Fluorids, Borats, Acetats, Formiats, Chlorats, Bromats und Jodats.

Das Fluorid liesse vielleicht vermuten, dass es ebenfalls ein zweiwertiges Anion, die Molekel des Salzes also K_2F_2 wäre, analog der z. B.

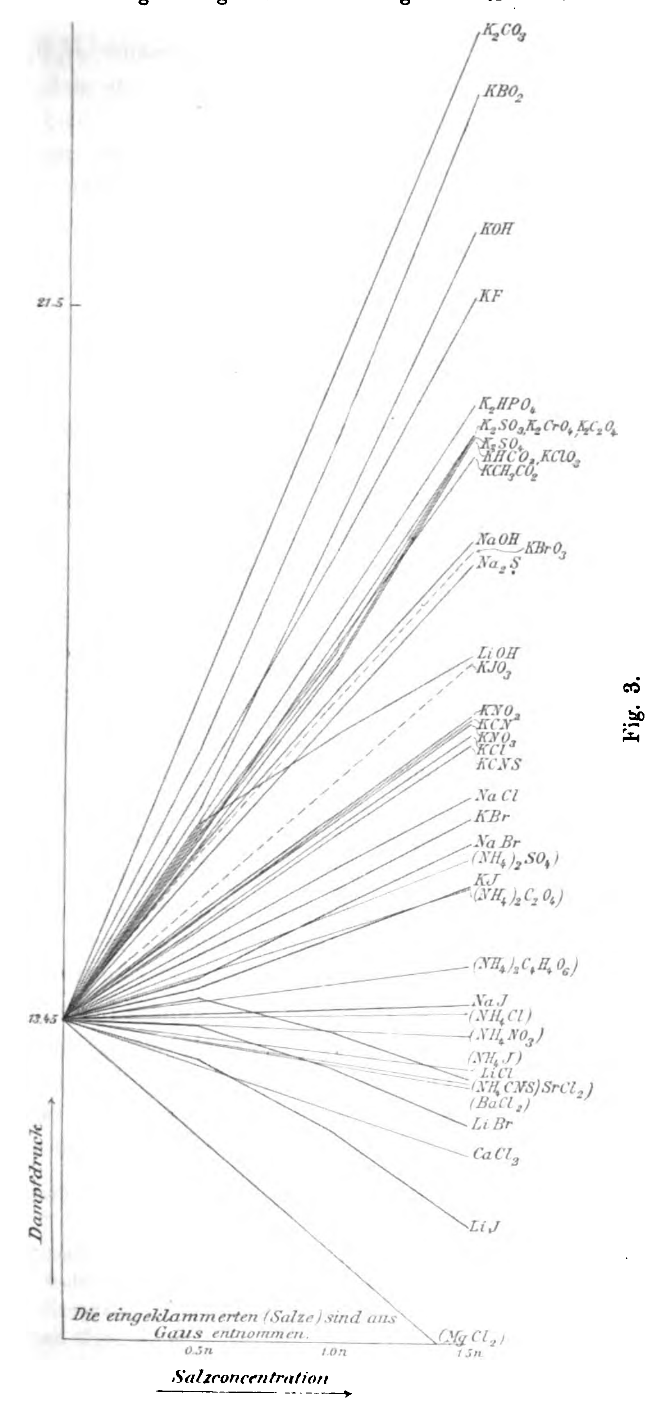

K2CO3
KBO2
KOH
KF
K2HPO4
K2SO3, K2CrO4, K2C2O4
K2SO4
KHCO2, KClO3
KCH3CO2
NaOH
KBrO3
Na2S
LiOH
KJO3
KNO2
KCN
KNO3
KCl
KCNS
NaCl
KBr
NaBr
(NH4)2SO4)
KJ
(NH4)2C2O4)
(NH4)2C4H4O6)
NaJ
(NH4Cl)
(NH4NO3)
(NH4J)
LiCl
(NH4CNS) SrCl2)
(BaCl2)
Li Br
Ca Cl3
Li J
(Mg Cl2)
21.5
13.45
Dampfdruck
Die eingeklammerten (Salze) sind aus Gaus entnommen.
0.5n
1.0n
1.5n
Salzconcentration

Fig. 3.

von Jäger[1]) gefundenen Formel für die Flusssäure H_2F_2 und dem schon längere Zeit bekannten sauren Salze KHF_2, was sich wohl durch Gefrierpunktsbestimmungen feststellen liesse.

Für die übrigen zweifellos einwertigen Anionen der zweiten Gruppe lässt sich jedoch irgend eine ersichtliche Gemeinsamkeit nicht konstatieren. Die Vermutung, dass die Schwäche des Anions massgebend wäre, wie man aus OH' und BO_2' schliessen könnte, bestätigt sich nicht angesichts der Anionen HCO_2' und CH_3CO_2', für welche man keinen Grund hat, sie als besonders schwach anzusehen, z. B. etwa schwächer als die der ersten Gruppe angehörigen NO_2' und CN'.

Eine gewisse Andeutung liegt allerdings vor, als wenn neben anderen weiter unten zu erörternden Einflüssen ein Zusammenhang mit der Fähigkeit der Salze besteht, Hydrate zu bilden. Von den Kaliumsalzen in der Gruppe $\Delta E/n > 3{\cdot}5$ sind nämlich feste Hydrate bekannt von allen ausser KBO_2, K_2HPO_4, K_2SO_4, $KHCO_2$, KCH_3CO_2, $KClO_3$; in der Gruppe $\Delta E/n < 2{\cdot}3$ existieren keine Hydrate von irgend einem Salze, ausser denen, welche wie $Li^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ zweifellos chemische Verbindungen bilden und aus diesem Grunde so tief stehen. Formuliert man, was noch rationeller erscheint, die Regel so, dass alle Anionen stark erhöhend auf den NH_3-Druck wirken, die, nach verschiedenen Salzen beurteilt, Neigung zur Hydratisierung besitzen, so wird die Anzahl der Ausnahmen von Gruppe 1 noch erheblich geringer; denn von Boraten, Phosphaten, Formiaten, Acetaten sind bei anderen als K-Salzen[2]) viele Hydrate bekannt; es bleibt nur das ClO_3' als wirkliche Ausnahme übrig. Man wäre hiernach berechtigt anzunehmen, dass die starke Erhöhung des Dampfdrucks, resp. Verminderung der Löslichkeit bei den Salzen der ersten Gruppe zu einem wesentlichen Teil daher rührt, dass die Hydratation dieser Salze einen beträchtlichen Teil des Wassers beschlagnahmt. Leider sind wir über den Hydratationsgrad in Lösungen trotz einiger Versuche[3]) noch zu unvollkommen unterrichtet, um konkretere Schlüsse ziehen zu können.

Ähnliche Untersuchungen über den Einfluss von Salzen auf das Ammoniak hat Konowalow[4]) angestellt, deren Resultate aber insofern

[1]) Über die Löslichkeit von Fluoriden. Inaugural-Dissert., Breslau 1901 und Zeitschr f. anorg. Chemie **27**, 28 (1901).

[2]) Bei den K-Salzen scheinen die anhydrischen Salze eine besonders viel kleinere Löslichkeit zu besitzen, als die in Lösung vielleicht neben ihnen vorhandenen Hydrate, so dass letztere fast nie zur Abscheidung gelangen.

[3]) Nernst, Lotmar, Garrard und Oppermann, Göttinger Nachrichten 1900, Heft 1, S. 1—22.

[4]) Über die Beziehungen des NH_3 zu Salzen in wässerigen Lösungen: Chem. Centralblatt 1900, I.



keinen direkten Vergleich mit den unserigen zulassen, als seine Versuche unter anderen äusseren Verhältnissen, nämlich bei einer Temperatur von 60°, stattfanden. Er liess durch mehrere Apparate eine Quantität Luft streichen, welche das Ammoniak mit sich führte. Die Menge des NH_3 bestimmte er nicht durch Leitfähigkeit, sondern durch Titration[1]).

Aus seinen Resultaten hat Konowalow Gesetzmässigkeiten gefolgert, mit denen die von uns gewonnenen Daten keineswegs im Einklang stehen.

Auf Grund der „Hydrattheorie" erklärt er, „dass die Salze in ihrer Wirkung auf NH_3 additiv die Eigenschaften der freien Basen und Säuren zeigen, indem die stärkste Base das NH_3 am energischsten austreibt, durch die stärkste Säure die Wirkung am meisten paralysiert wird." Diese Folgerung ist aber nicht zutreffend; denn erstens zeigt sich für die Salze gleich starker Säuren ein deutlicher Unterschied in ihrem Einfluss auf den NH_3-Dampfdruck, wie aus den abnehmenden Werten der Reihe *KCl—KBr—KJ* und den analogen *Na*-, *Li*-, NH_4-Salzen zu ersehen ist.

Nach Konowalow müsste also die Stärke in der Reihe *HCl-HBr-HJ* zunehmen, während doch allen drei Säuren die gleiche Stärke zukommt, wie die Untersuchungen auf moderner physikalisch-chemischer Grundlage ergeben haben, welch letztere aber Konowalow nicht anerkennen wird.

Angesichts der folgenden Belege dürfte es ihm jedoch schwer fallen, seine hydrattheoretische Erklärung aufrecht zu erhalten:

Die Salze der sehr schwachen Säuren HNO_2 und *HCN* bewirken nämlich einen viel niedrigeren NH_3-Druck als die der starken Säuren H_2SO_4 und *HF*, und unterhalb letzterer finden wir ferner noch eine ganze Reihe Salze schwächerer Säuren, nämlich Phosphat, Chromat, Sulfit, Oxalat, Formiat, Acetat, die zudem alle mit dem Sulfat, also einer viel stärkeren Säure nahezu gleichstehen.

Völlig ad absurdum geführt wird jedoch Konowalows „Erklärung" an unserem Versuchsmaterial, wo Karbonat und Borat weit oberhalb der freien Base *KOH* liegen, also die stärkste Base, die das NH_3 am stärksten austreiben sollte, von ihren genannten Salzen noch übertroffen wird. Allerdings ist diese letztere Reihenfolge bei 60° nach

[1]) Aus dieser kurzen Beschreibung der Versuchsanordnung Konowalows ist zu ersehen, dass die am Anfang vorliegender Arbeit angegebene Methode praktischer und genauer ist, schon aus dem Grunde, weil bei letzterer Anordnung eine nur unbedeutende Menge NH_3 weggeführt wird.

Konowalows Befund im Sinne seiner Erklärung richtig, doch zeigen unsere Zahlen, dass dann die Richtigkeit der hydrattheoretischen Erklärung von der Temperatur abhängen müsste. Es wird jedoch weiter unten gezeigt werden, dass die Wirkung der freien Base überhaupt nicht auf einer chemischen Beziehung zum NH_3 beruht, während beim Karbonat (und wahrscheinlich auch beim Borat) chemische Kräfte auftreten, so dass die Wirkung von Base und Salzen gar nicht miteinander vergleichbar sind.

In bester Übereinstimmung dagegen sind unsere Resultate, insofern sie die Reihenfolge der Metalle betreffen. Soweit Konowalows Arbeit vorliegt, die uns leider nur in einem Referat zugänglich ist, ist für die Chloride eine Erhöhung des Dampfdruckes in der Reihenfolge $Li—NH_4—Na—K$ beobachtet.

Aus dem grösseren Material unserer Untersuchungen ist dieselbe Reihenfolge sowohl für die Chloride als auch für die Bromide, Jodide und Hydroxyde zu ersehen. Für die Halogene verläuft eine analoge Reihenfolge in der Richtung $OH—Cl—Br—J$; es resultiert demnach ein additives Schema, für ein Alkaliion eine konstante Anionenreihe, für die Halogene und Hydroxyd eine konstante Kationenreihe.

So ergeben sich für die E-Werte folgende Differenzen (aus Tabelle 2, S. 91):

	$Cl—Br$	$Cl—J$	$OH—Cl$	$Cl—CNS$
K	0·35	0·64	1·31	0·5
Na	0·37	0·81	1·05	—
Li	0·29	0·67	1·84	—
NH_4	—	0·85	—	0·9

welche zeigen, dass diese Additivität zwar keine strenge, doch aber eine annähernde ist.

Dasselbe ergiebt folgender Vergleich der von uns, resp. von Gaus gemessenen K- und NH_4-Salze:

	Cl	J	$^1/_2 SO_4$	$^1/_2 C_2O_4$	NO_3	CNS
K	2·5	0·8	3·8	4·1	2·3	1·0
NH_4	0·2	— 0·6	2·4	2·05	— 0·05	— 0·7
$K—NH_4$	2·3	1·4	1·4	2·05	2·3	2·7

Bemerkenswert ist, dass die Reihenfolge von $Cl—Br—J$ und $ClO_3—BrO_3—JO_3$ auch nahezu quantitativ übereinstimmt, da $\Delta E/n$ für $Cl—Br = 0·75$ und $ClO_3—BrO_3 = 0·80$, für $Cl—J = 1·28$ und $ClO_3—JO_3 = 1·48$ beträgt.

Konowalow führt die Erhöhung des Dampfdruckes der Reihe $Li—NH_4—Na—K$ auf den Einfluss des zunehmenden Molekulargewichtes zurück.

Diese Regel bedarf jedoch der Einschränkung, dass sie nur innerhalb einer Gruppe im periodischen System gilt; denn sie versagt z. B. beim Vergleich der Chloride von Alkalien mit denen der alkalischen Erden.

Dampfdruck und Löslichkeit.

Um die theoretische Verarbeitung des Zahlenmaterials auf breiterer Basis, d. h. unter Hinzuziehung anderweitiger Forschungsergebnisse, insbesondere derjenigen von Rothmund[1], durchführen zu können, empfiehlt es sich, die NH_3-Dampfdrucke in NH_3-Löslichkeiten umzurechnen.

Hierfür benutzen wir die bekannte Wechselbeziehung beider Grössen, wonach man als Löslichkeiten definiert diejenigen Ammoniakkonzentrationen in Salzlösungen, bei denen sie den gleichen Partialdruck ausüben.

Da nach früheren und unseren Beobachtungen sowohl für reine wie salzhaltige Ammoniaklösungen das Henrysche Gesetz der Proportionalität der NH_3-Konzentrationen in Flüssigkeit und Dampf sehr nahe zutrifft, so ist dem Ammoniakdruckverhältnis zweier Lösungen von gleichem Ammoniakgehalt umgekehrt proportional das Löslichkeitsverhältnis des NH_3 in ihnen.

Zur Berechnung der Löslichkeiten wurde demnach der E-Wert für reines Wasser (13·45) durch die E-Werte der verschiedenen Lösungen dividiert, womit die Löslichkeit des NH_3 in reinem Wasser zur Einheit wird.

Nach dieser Umrechnung ist folgende Löslichkeitstabelle 5 angefertigt, deren Zahlen also die Konzentration des NH_3 in Mol/Liter der betreffenden Salzlösungen beim Partialdruck 13·45 mm für 25° bezeichnen.

Zum näheren Vergleich mit Rothmund sind einige Werte in Fig. 4 S. 100 graphisch dargestellt, und die Tabelle 6 gegeben, in welcher die relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen pro Mol Salz, nämlich der Ausdruck

$$\frac{1}{n}\,\frac{l_0 - l}{l_0} \text{ berechnet sind,}$$

wenn l_0 = Löslichkeit des NH_3 in Wasser,
l = „ „ „ in der Salzlösung gemäss obiger Tab. 5,
n = Konzentration des Salzes bedeutet.

---

[1]) Die Änderung der Löslichkeit durch Salze: Diese Zeitschr. 33, 401 (1901).



Tabelle 5.

Salzlösung	0·5-normal	1·0-normal	1·5-normal
KCl	0·930	0·866	0·809
KBr	0·950	0·904	0·857
KJ	0·970	0·942	0·900
KOH	0·852	0·716	0·607
$NaCl$	0·938	0·889	0·843
$NaBr$	0·965	0·916	0·890
NaJ	0·995	0·992	0·985
$NaOH$	0·876	0·789	0·716
$LiCl$	0·980	1·008	1·045
$LiBr$	1·001	1·040	1·090
LiJ	1·030	1·094	1·190
$LiOH$	0·865	0·808	0·768
KF	0·839	0·722	0·626
KNO_3	0·923	0·862	0·804
KNO_2	0·920	0·855	0·798
KCN	0·926	0·858	0·802
$KCNS$	0·932	0·868	0·814
$^1/_2 K_2SO_4$	0·875	0·772	0·678
$^1/_2 K_2SO_3$	0·865	0·768	0·675
$^1/_2 K_2CO_3$	0·788	0·650	0·554
$^1/_2 K_2C_2O_4$	0·866	0·771	0·675
$^1/_2 K_2CrO_4$	0·866	0·771	0·675
CH_3COOK	0·866	0·765	0·685
$HCOOK$	0·868	0·760	0·678
KBO_2	0·814	0·677	0·560
$^1/_2 K_2HPO_4$	0·860	0·749	0·664
$^1/_2 Na_2S$	0·887	0·795	0·726
$KClO_3$ 0·25-norm.	0·927	—	—
$KBrO_3$ 0·25-norm.	0·940	—	—
KJO_3 0·25-norm.	0·951	—	—

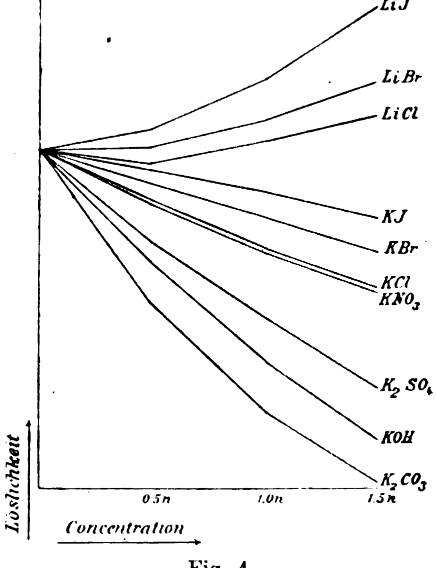


Fig. 4.

Rothmund[1]) stellt die relativen Löslichkeitserniedrigungen für eine Reihe von Stoffen, nämlich Wasserstoff[2]), Stickstoffoxydul[3]), Kohlendioxyd[4]), Äthylacetat[5]) und Phenylthiokarbamid, in verschiedenen Salzlösungen zusammen. Wir wollen in Tabelle 7 seine Zusam-

[1]) Loc. cit.

[2]) Steiner, Wied. Ann. **52**, 275 (1894).

[3]) Gordon, Diese Zeitschr. **18**, 1 (1845). — Roth, Diese Zeitschr. **24**, 114 (1897).

[4]) Setschenow, Diese Zeitschr. **4**, 117 (1889).

[5]) Euler, Diese Zeitschr. **31**, 360 (1899).

Tabelle 6. $t = 25^\circ$

Salz	0.5-normal	1·0-normal	1·5-normal
KCl	0·14	0·134	0·128
KBr	0·10	0·096	0·096
KJ	0·06	0·06	0·066
KOH	0·296	0·28	0·26
$NaCl$	0·13	0·11	0·11
$NaBr$	0·07	0·08	0·07
NaJ	0·1	0·01	0·01
$NaOH$	0·24	0·21	0·19
$LiCl$	0·04	— 0·01	— 0·03
$LiBr$	— 0·02	— 0·04	— 0·06
LiJ	— 0·06	— 0·09	— 0·12
$LiOH$	0·17	0·19	0·16
KF	0·32	0·28	0·25
KNO_3	0·15	0·14	0·13
KNO_2	0·16	0·14	0·13
KCN	0·15	0·14	0·13
$KCNS$	0·14	0·13	0·12
$^1/_2 K_2SO_4$	0·25	0·23	0·22
$^1/_2 K_2SO_3$	0·27	0·23	0·22
$^1/_2 K_2CO_3$	0·42	0·35	0·30
$^1/_2 K_2C_2O_4$	0·27	0·23	0·22
$^1/_2 K_2CrO_4$	0·27	0·23	2·22
CH_3COOK	0·27	0·23	0·21
$HCOOK$	0·26	0·24	0·21
KBO_2	0·37	0·32	0·29
$^1/_2 K_2HPO_4$	0·28	0·25	0·22
$^1/_2 Na_2S$	0·23	0·21	0·18
NH_4NO_3 0·4-norm.	0 [1]		
$KClO_3$ 0·25-norm.	0·29		
$KBrO_3$ 0·25-norm.	0·24		
KJO_3 0·25-norm.	0·196		
$^1/_2 ZnSO_4$ 0·4-norm.	— 0·008 [1]		
$^1/_2 CaCl_2$ 0·4-norm.	— 0·015 [1]		

menstellung mit Hilfe der Zahlen der vorigen Tabelle auf das Ammoniak erweitern.

Aus der Tabelle 7 lässt sich mit Rothmund entnehmen, dass die Löslichkeitserniedrigungen der verschiedenen genannten Stoffe in einer und derselben Salzlösung häufig nahezu die gleiche ist; jedenfalls zeigt sich abgesehen vom Ammoniak eine durchgehend gleiche Reihenfolge der Salze für die verschiedenen Substanzèn.

Aus der Gleichheit der Löslichkeitserniedrigung gegenüber so verschiedenen Stoffen ergiebt sich die Annahme, dass die Wechselwirkung zwischen dem gelösten Stoffe und dem Salz der Lösung rein physikalischer Natur ist, da es unendlich unwahrscheinlich ist, dass eine chemische Wirkung eines Salzes auf verschiedene gelöste Stoffe quantitativ gleich wäre.

[1] Berechnet aus Gaus, loc. cit. 263.

Tabelle 7.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung.

Salz	Wasserstoff 15°	Stickstoffoxydul 15°	Kohlendioxyd 15°	Äthylacetat 28°	Phenylthiokarbamid 20°	Ammoniak 25°
$^1/_2 Na_2SO_4$	0·27	0·30	0·32	0·43	0·41	0·21[1])
$^1/_2 Na_2CO_3$	0·29	—	—	—	0·38	0·37[1])
$^1/_2 ZnSO_4$	0·23	—	0·30	0·39	—	— 0·008
$^1/_2 MgSO_4$	0·23	0·29	0·30	0·39	0·32	— 0·18[2])
$NaCl$	0·21	0·24	0·21	0·34	—	0·13
$^1/_2 CaCl_2$	0·21	0·23	—	—	—	— 0·015
KCl	0·20	0·22	—	—	—	0·14
$LiCl$	0·16	0·21	0·17	—	—	0·04
$NaNO_3$	0·20	—	0·10	—	0·10	0·10[1])
KNO_3	0·19	—	0·09	0·12	0·08	0·15
NH_4NO_3	—	—	0·03	—	— 0·07	0

Für den Fall der Ammoniaklöslichkeiten ergiebt sich nun im Zusammenhang damit, dass auch diese mit den übrigen gelösten Stoffen übereinstimmen müssten, soweit die Salzwirkung rein physikalischer Natur ist, so dass man aus der Zusammenstellung der entsprechenden Werte ein Urteil darüber erhoffen kann, wie weit beim Ammoniak die Salzwirkung über eine rein physikalische, d. h. lediglich eine Änderung des Verteilungskoëffizienten hinausgeht.

Einen nahe übereinstimmenden Wert der Löslichkeitserniedrigung beim Ammoniak mit denen der anderen Stoffe, im Sinne einer rein physikalischen Beziehung zwischen Stoff und Salzlösung, findet man bei Na_2SO_4, Na_2CO_3 und den Nitraten der Alkalimetalle.

Ergiebt sich für die Löslichkeitserniedrigung beim Ammoniak ein Unterschied gegen die Werte der anderen Stoffe, so deutet dieser auf eine chemische Reaktion zwischen Salz und NH_3. Ganz evident tritt diese Verschiedenheit beim $ZnSO_4$ und $CaCl_2$ auf, für welche Stoffe ja auch Gaus bereits unzweifelhaft eine chemische Reaktion mit Ammoniak nachgewiesen hat.

Bei den Chloriden der Alkalimetalle K, Na, Li ist ebenfalls deutlich ein Unterschied der Werte für Ammoniak und die anderen Stoffen zu bemerken.

---

[1]) Die Werte für Na_2SO_4, Na_2CO_3, $NaNO_3$ sind berechnet, indem aus den Werten der Tabelle 5 $\frac{KCl}{NaCl}$, $\frac{KBr}{NaBr}$, $\frac{KJ}{NaJ}$ das Verhältnis $\frac{K}{Na}$ bestimmt wurde; durch diesen Bruch, der sich im Mittel zu 0·98 ergab, sind die entsprechenden Kaliumlöslichkeiten dividiert.

[2]) Aus Gaus' Wert für $MgCl_2$ unter Annahme der Additivität $SO_4—Cl$ schätzungsweise berechnet.

Zweifellos liegt auch hier ein chemischer Einfluss vor; und da bei den Nitraten von *K*, *Na*, NH_4 geschlossen wurde, dass sie selbst chemisch indifferent seien, mithin also weder das Nitration, noch das Alkaliion mit dem Ammoniak reagieren, so folgt daraus, dass bei den Chloriden der chemische Einfluss des Salzes auf Rechnung des Anions, also des Chlors, zu setzen ist.

Hiermit stimmt auch aufs beste überein, dass die Abweichung der Löslichkeitserniedrigung von NH_3 und den anderen gelösten Stoffen nach Tabelle 7 für *KCl* und *NaCl* sehr nahe den gleichen Wert, nämlich 0·07 (für *NaCl* 0·21—0·13, für *KCl* 0·20—0·14) hat.

Sehr erheblich grösser ist dagegen der entsprechende Unterschied für *LiCl*, nämlich 0·12 (0·16—0·04). Dies zieht die Folgerung nach sich, dass hierbei auch das *Li*-Ion eine chemische Wirksamkeit ausüben muss. Auch diese Konsequenz wird durch andere Thatsachen gestützt. Einerseits nämlich existieren schon im festen Zustande chemische Verbindungen von *Li*-Salzen mit NH_3, wie dies auch mit dem Elektroaffinitätsverhältnis der Alkalimetalle übereinstimmt[1]). Andererseits verlangt auch die Beteiligung beider Bestandteile des Salzes an chemischer Wirkung nach dem Massenwirkungsgesetz eine von der Salzkonzentration nicht linear abhängige Kurve, und ein Blick auf Fig. 4 zeigt, dass dies für die *Li*-Salze in auffälligem Unterschied zu allen anderen erfüllt ist[2]).

Der Temperaturkoëffizient.

Die eben gezogenen Folgerungen lassen sich nun noch auf einem weiteren unabhängigen Wege prüfen, der auf folgenden thermodynamischen Schlüssen Rothmunds[3]) beruht.

Er stellte nämlich Versuche über Löslichkeitserniedrigungen bei

---

[1]) Abegg und Bodländer, loc. cit. 483. 490. 491. 498.

[2]) Ein Versuch, unter Zugrundelegung des Mittelwertes 0·18 aus Tabelle 7 für die physikalische relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung den chemischen Anteil des beobachteten Wertes zu isolieren, ergiebt, dass die auf Rechnung chemischer Wirkung entfallenden Löslichkeitszunahmen für

0·5	1·0	1·5 n.-*LiCl*
7	18·8	31·8%

betragen. Mit einer einfachen Formel für die *LiCl*-NH_3-Verbindungen lassen sich diese Werte nach dem Massenwirkungsgesetz allerdings nicht vereinigen. Dies ist jedoch vielleicht darauf zurückzuführen, dass die durch den verschiedenen Salzgehalt bedingte Änderung des Mediums auch für die Reaktion zwischen Salz und NH_3 berücksichtigt werden sollte, was jedoch auf Grund des vorliegenden Materials noch unausführbar erscheint.

[3]) Loc. cit.

verschiedenen Temperaturen an, deren Werte er konstant, also unabhängig von der Temperatur fand.

Der Ausdruck $\frac{l_0 - l}{l_0}$ ist also konstant. Es ist also auch $\frac{l}{l_0}$ = konst., daher:

$$\frac{d \log l}{dT} - \frac{d \log l_0}{dT} = 0.$$

Nun besteht nach van't Hoff die thermodynamische Beziehung:

$$\frac{d \log l}{dT} = \frac{q}{2T^2}, \quad \frac{d \log l_0}{dT} = \frac{q_0}{2T^2},$$

wenn q_0 die Lösungswärme des betreffenden Stoffes in Wasser, q die Lösungswärme in der Salzlösung bezeichnet.

Daraus ergiebt sich $q = q_0$, d. h. bei der Auflösung des Stoffes in Wasser wird ebensoviel Wärme absorbiert wie bei seiner Auflösung in der Salzlösung. Die Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Salz bedingt also keine weitere Wärmetönung. Nun ist gerade die Wärmetönung ein Kriterium für die Existenz einer chemischen Reaktion; also ist eine chemische Reaktion zwischen den Salzen und den von Rothmund behandelten Stoffen nicht vorhanden.

Da nun aber umgekehrt eine chemische Wirkung zwischen Salz und gelöstem Stoff eine Wärmetönung bedingen muss, so muss in solchen Fällen die relative Löslichkeit dies durch ihre Abhängigkeit von der Temperatur verraten; d. h. ihr Temperaturkoëffizient muss von 0 verschieden sein.

Daher bietet unabhängig von dem Vergleich mit anderen Stoffen das Studium der Löslichkeitserniedrigung durch Salze bei verschiedenen Temperaturen ein Mittel, um eine chemische Wechselwirkung festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden noch zwei Versuche über Löslichkeiten des NH_3 in einer KNO_3- und $LiCl$-Lösung bei 35° angestellt; die Ergebnisse waren folgende:

Der Dampfdruck einer 1-norm. NH_3-Lösung betrug bei 35°

E = 22·40 mm[1]).

Für 0·5-norm. KNO_3-Lösung ergab sich	E = 24·40 mm
0·5- „ $LiCl$ „ „ „	E = 20·52

Daraus berechnen sich die relativen Löslichkeitserniedrigungen:

in der KNO_3-Lösung zu	0·16
„ „ $LiCl$ „ „	— 0·18

[1]) Der Wert 22·40 mm zeigt, dass der von Gaus zwischen 23° und 27° gefundene Temperaturkoëffizient von 0·67 mm pro 1° für grössere Temperaturintervalle nicht mehr zutrifft.

In gleichem Sinne lassen sich die bei 60° erhaltenen Zahlen Konowalows verwerten, sowie die Löslichkeitsbestimmungen Raoults bei verschiedenen Temperaturen.

Die Werte von Konowalow, sowie die von Raoult, auf relative Löslichkeitserniedrigungen umgerechnet, sind in den folgenden Tabellen 8 und 9 neben die unsrigen gestellt.

Tabelle 8.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigungen des NH_3.

Salz	25°	35°	*Konowalow* 60°
$^1/_2 Na_2CO_3$	0·39	—	0·18
$^1/_2 K_2CO_3$	0·30	—	0·23
$^1/_2 CaCl_2$	— 0·015	—	— 1·13
KOH	0·26	—	0·24
$NaOH$	0·21	—	0·20
$NaCl$	0·13	—	0·07
KCl	0·14	—	0·11
$LiCl$	0·04	— 0·18	— 0·05
KNO_3	0·15	0·16	0·13
CH_3COOK	0·21	—	0·19
$^1/_2 (COOK)_2$	0·21	—	0·18

Tabelle 9.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung des NH_3 (*Raoult*)[1].

Salz	0°	8°	16°
KOH	0·080	0·086	0·090
NH_4Cl	0·0118	0·0157	0·0197
$^1/_2 Ca(NO_3)_2$	— 0·020	— 0·0233	— 0·026

Die Tabelle 8 zeigt, dass bei den verschiedenen Temperaturen die Werte für die Nitrate und die meisten anderen Stoffe ziemlich konstant ausfallen, während die der Chloride durchgehends geändert sind.

Daraus folgt die genaue Bestätigung der Annahme, dass zwischen den Alkalichloriden und Ammoniak eine chemische Reaktion besteht.

Den gleichen Schluss wird man beim Na_2CO_3 und K_2CO_3 zu ziehen haben, da die Änderung der Löslichkeitserniedrigung bei den verschiedenen Temperaturen auf die Existenz einer chemischen Reaktion hinweist.

Auch aus den Raoultschen Zahlen der Tabelle 9 ergiebt sich eine annähernde Bestätigung dessen, dass die Löslichkeitserniedrigung für KOH von der Temperatur unabhängig ist, während bei NH_4Cl und $Ca(NO_3)_2$ ein sehr deutlicher Temperaturkoëffizient vorhanden ist;

[1] Ann. Chim. Phys. (5) 1874, 1, 262.

derselbe liegt bei NH_4Cl allerdings in anderer Richtung, als es den Daten von Konowalow und uns entsprechen würde; doch ist bei dem grossen Unterschied der NH_3-Konzentration eine Übereinstimmung nicht zu erwarten, da die Verschiedenheit des Teilungskoëffizienten, welche bei dem Ammoniakpartialdruck von 13·45 mm für 1-norm. NH_3 und 760 mm für gesättigte NH_3-Lösung vorhanden ist[1]), bereits zeigt, dass das Henrysche Gesetz hier wegen Veränderung des Mediums nicht entfernt gültig ist.

Es bleibt nun noch die Frage nach der Art der chemischen Wechselwirkung zwischen den Alkalichloriden und Ammoniak offen.

Die einwertigen Anionen zeigen in den Alkalisalzen eine graduelle NH_3-Löslichkeitserhöhung vom *Cl* zum *Br* zum *J* und vom *K* zum *Na* zum *Li*. Für die Erklärung der Erniedrigung des Dampfdruckes, d. i. der Löslichkeitserhöhung durch die Kationen der Schwermetalle hat Gaus[2]) ihre Komplexbildung mit Ammoniak herangezogen, was für die Schwermetalle und die alkalischen Erden zweifellos auch die Hauptursache ist. Für die Alkalikationen hat sich dagegen soeben ergeben, dass nur dem *Li* eine merkliche chemische Wirkung auf NH_3 zukommt, während $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$ lediglich physikalisch auf die NH_3-Löslichkeit wirken.

Es liegt nun die Annahme nahe, dass analog auch komplexe Verbindungen von Anionen mit Ammoniak bestehen, und zwar ebenfalls derart, dass solche Komplexe um so intensiver gebildet werden, je schwächer die Anionen sind. Die Additionsfähigkeit des Ammoniaks, welche von Abegg und Bodländer[3]) nur den Kationen gegenüber angenommen wird, scheint nach Hofmanns[4]) Auffassung von der Konstitution der Prussidverbindungen und nach Knorr[5]), wenn auch in geringerem Masse, ebenfalls für die Anionen vorhanden zu sein. Unsere obigen Ergebnisse lassen sich demnach so verstehen, dass die chemische Reaktion in der Bildung einer komplexen Verbindung zwischen Chlorion und Ammoniak besteht. Analoges, nur in verstärktem Masse, gilt für das Br' und J', wie auch die gekrümmte Form ihrer *Li*-Kurven (Fig. 4) beweist.

Für die Kationen galt als Regel, dass dem elektropositiveren Ion der höhere Dampfdruck zukam; analog findet sich nun hier, dass auch

[1]) Nach dem Dampfdruck 13·45 mm der 1-n. *NH*-Lösung sollte bei 760 mm die Lösung 760/13·45 = 56·5 normal bei 25° sein, ist aber nach Raoult nur ca. 20-normal. [2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit.

[4]) Hofmann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **12**, 157 (1896) — Lieb. Ann. **312**, 1.

[5]) Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 729 (1899); vgl. auch Spiegel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 367 (1902).



für die Anionen Cl', Br', J' ihre Elektroaffinität den Grad der Komplexbildung beeinflusst; denn es zeigte sich, dass das sehr starke Anion NO_3' keine chemische Wirkung ausübt, und dass in demselben Sinne die drei Halogene sich nach ihrer chemischen Wirkung auf das NH_3 anordnen.

Zweifellos ist jedoch die Elektroaffinität wie auch bei den Kationen, nur einer von mehreren Faktoren, die bei der Komplexbildung in Betracht kommen; denn wir finden in den schwach elektroaffinen Ionen, wie BO_2', OH', CN' u. a. genügend Beispiele für anscheinend geringfügige Addition. Ehe man hier in die quantitativen Verhältnisse weiter eindringen kann, ist die Trennung der physikalischen von der chemischen Löslichkeitsbeeinflussung erforderlich, deren Durchführung auf dem oben betretenen Wege aber noch weiterer Messungen bedarf.

Der Vollständigkeit wegen sei noch erwähnt, welche Wärmetönungen sich aus den Temperaturkoëffizienten ableiten lassen.

Nach Le Chatelier verschiebt sich das Gleichgewicht bei Temperaturerhöhung zu Gunsten des Systems, das aus dem anderen unter Wärmeabsorption entsteht.

Eine Abnahme der Löslichkeitserniedrigung bei steigender Temperatur bedeutet gleichzeitig eine Zunahme der Löslichkeit.

Da diese Wärme absorbiert, so ist in solchem Falle die Verbindung von NH_3 und Salz endothermisch.

Umgekehrt sind die Verbindungen, infolge deren Bildung eine Zunahme der Löslichkeitserniedrigung eintritt, exothermischer Natur.

Die Berechnung der Wärmetönung selbst kann in anbetracht des kleinen Versuchsmaterials und der mangelnden Möglichkeit einer Kontrolle unterbleiben.

Zusammenstellung der gefundenen Resultate.

1. Der Partialdruck des NH_3 gehorcht sowohl in reinem Wasser wie in Salzlösungen zwischen den Konzentrationen 0·5—1·0-norm. sehr nahe dem Henryschen Gesetz.

2. Die Änderung des NH_3-Druckes hängt bei den meisten Salzlösungen nahe linear von der Salzkonzentration ab.

3. Die Konzentrationsrechnung von NH_3 und dem Salz nach dem Molverhältnis (Raoult) statt nach dem Volum (Arrhenius) ergiebt keine einfacheren Gesetzmässigkeiten.

4. Die Beeinflussung der NH_3-Drucke durch äquivalente Mengen verschiedener Alkalisalze ergiebt, nach ihrer Grösse geordnet, eine ziemlich scharfe Trennung der Salze in zwei Gruppen.



Die schwächer wirksamen Salze sind ausschliesslich solche mit einwertigem Anion, stärker wirken alle mehrwertigen Anionen, von den einwertigen gehören hierher OH', F', BO_2', CH_3COO', $HCOO'$, ClO_3', BrO_3', JO'_3.

Die Wirkung auf den Ammoniakdruck scheint in nahem Zusammenhang mit der Hydratisierungstendenz der Anionen zu stehen, derart, dass grosse Neigung zur Hydratation den Ammoniakdruck stark erhöht.

Der Vergleich von verschiedenen Salzpaaren mit gleichen Anionen oder Kationen ergiebt, dass ihre Wirkung auf den NH_3-Druck ungefähr additiv ist, derart, dass sie ansteigt in gleichen Salzen von *Li* zu NH_4, *Na*, *K* und von *J* zu *Br*, *Cl*, *OH*.

5. Die von Konowalow aufgestellten Gesetzmässigkeiten bestätigen sich nicht an dem obigen umfassenderen Versuchsmaterial.

6. Die aus den Dampfdrucken berechneten relativen Löslichkeitserniedrigungen des NH_3 durch Salzzusätze zeigen teilweise Übereinstimmung mit den analogen Beeinflussungen anderer gelöster Stoffe und sind deshalb als physikalischer Natur zu betrachten, während Verschiedenheiten zwischen NH_3 und anderen gelösten Stoffen auf das Vorhandensein chemischer Wirkung zwischen NH_3 und Salz schliessen lassen.

Diese letztere scheint analog der Kationenkomplexbildung in einer Bildung NH_3-komplexer Anionen zu bestehen, deren Grad mit fallender Elektroaffinität, wie bei den Kationen, zunimmt.

7. Aus dem Vorhandensein von Temperaturkoëffizienten der relativen Löslichkeitserniedrigung ergiebt sich das Vorhandensein einer Wärmetönung, d. h. chemischer Reaktion zwischen NH_3 und Salz, wodurch die unter 6. gezogenen Schlüsse eine gute Bestätigung finden.

Referate.

1. **Achter Jahresbericht der Atomgewichtskommission. Die im Jahre 1900 veröffentlichten Bestimmungen** von F. W. Clarke (Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 90—95. 1901). Die aus sämtlichen im Jahre 1900 ausgeführten Bestimmungen gezogenen Mittelwerte sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben (vgl. **36**, 120). Die grosse Differenz der beiden für Krypton gefundenen Zahlen bleibt unerklärt.

Stickstoff, Dean (**37**, 376)	14·031
Calcium, Herzfeld (Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie, **217**. 1897)	39·975
Eisen, Richards und Baxter (**36**, 623)	55·89
Gadolinium, Benedicks (Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 393)	156·38
Thorium, Urbain (Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 393)	233·5
Yttrium, Muthmann und Höhne (Ber. **33**, 42)	88·97
Samarium Demarçay (Compt. rend. **130**, 1185)	147·6
Krypton, Ladenburg und Krügel (Chem. News **81**, 205)	58·74
Krypton, Ramsay und Travers (**35**, 634)	81·76
Helium, Ramsay und Travers (**35**, 634)	3·96
Neon, Ramsay und Travers (**35**, 634)	19·94
Argon, Ramsay und Travers (**35**, 634)	39·96
Xenon, Ramsay und Travers (**35**, 634)	128·00

A. A. Noyes.

---

2. **Eine Atomgewichtstafel für 77 Elemente** von Theodore William Richards (Proc. Amer. Acad. **36**, 544—545. 1901). Die einzigen Abweichungen von Belang dieser Tafel von der im vorigen Jahre veröffentlichten (**36**, 624) bestehen in der Zuweisung des Wertes 238·5, statt 240 für das Atomgewicht von Uran auf Grund einer noch nicht publizierten, in Verfassers Laboratorium ausgeführten Arbeit, und in der Einfügung der neuen Elemente, Neon, Krypton und Xenon mit den bezüglichen Atomgewichten 19·94, 81·7 und 128. *A. A. Noyes.*

---

3. **Internationale Atomgewichte** von Theodore William Richards (Proc. Amer. Acad. **36**, 171—176; Amer. Chem. Journ. **24**, 377—383. 1900). Der Verf. berichtet, dass die internationale Atomgewichtskommission sich einstimmig für die Festsetzung einer kleineren Kommission zum Zwecke jährlicher Revision der Atomgewichte ausgesprochen hat, und mit 40 Stimmen gegen 8 die Annahme von 16 Teilen Sauerstoff als Bezugseinheit und die Beibehaltung von so vielen Dezimalstellen, dass die letzte Ziffer bis auf eine halbe Einheit gesichert ist, adoptierte (siehe auch **38**, 508). Den zuletzt angeführten Beschluss betrachtet der Verf. als einen sehr unzweckmässigen; er zeigt, dass durch das adoptierte Ver-

fahren in einige der niedrigen Atomgewichte ein sehr in Betracht fallender Fehler ($^1/_4$ %), der mehrere Male grösser ist, als der ihrer Bestimmung anhaftende, eingeführt wird, und dass auch vom Standpunkte des „gewöhnlichen Gebrauchs" das Verfahren irrational ist, da ja in diesem Falle nur eine gewisse prozentische Genauigkeit (etwa 0·1 %) verlangt wird. Wenn daher, wie die Majorität meint, als leitendes Prinzip die Anpassung an den gewöhnlichen Gebrauch zu wählen ist, so müsste man nur so viele Dezimalstellen beibehalten, als nötig sind, um in den Atomgewichten, wo es überhaupt angeht, eine gewisse prozentische Genauigkeit zu erzielen.

Diesen Einwendungen möchte der Ref. noch die folgenden zwei hinzufügen: erstens ist die allgemeine Benutzung seitens der Gelehrten von angenäherten Werten dazu geeignet, Forscher in der Durchführung genauer Atomgewichtsbestimmungen zu entmutigen; und zweitens wird der vorsätzliche Verzicht auf die Anwendung der wissenschaftlichen Prinzipien, welche die Zahl der zu berücksichtigenden Dezimalstellen regeln, es noch schwieriger machen, die Anerkennung dieser Prinzipien durch Studierende und Forscher zu bewirken. *A. A. Noyes.*

---

4. **Die Einheit der Atomgewichte** von Theodore William Richards (Proc. Amer. Acad. **37**, 177—181. 1901). Der Verf. betont die bekannte Thatsache, dass in der grossen Mehrheit der Fälle Sauerstoff als experimentelle Bezugseinheit gedient hatte, und ist der Meinung, dass das Argument, die Wasserstoffeinheit habe pädagogische Vorzüge, illusorisch sei; der Studierende lernt gewöhnlich die alte Regel: „Das Molekulargewicht ist gleich dem Doppelten des spezifischen Gewichtes", auswendig, ohne sie zu verstehen, während bei der Wahl des Sauerstoffs als Substanz, auf die die Dichten bezogen werden, und Benutzung des entsprechenden Faktors 32, der Grund der herrschenden Beziehung viel klarer hervortritt. Zum Schluss ratet der Verf. allen Chemikern, welches auch ihre persönliche Meinung sein mag, dem Beschluss der internationalen Kommission Folge zu leisten.

A. A. Noyes.

---

5. **Das Atomgewicht des Antimons** von G. Clausen Friend und Edgar F. Smith (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 502—505. 1901). Kaliumantimonyltartrat wurde durch zehn successive Krystallisationen gereinigt und zur dunklen Rotglut zuerst in Chlorwasserstoffgas, dann in Sauerstoff und darauf wiederum in Chlorwasserstoffgas erhitzt; der Rückstand wurde in Wasser gelöst, der Kohlenstoff abfiltriert, die Lösung eingedampft und das zurückbleibende Chlorkalium gewogen. Als Mittel von acht Bestimmungen ergab sich für das Atomgewicht von Antimon die Zahl 120·353 (Sauerstoff = 16·00). *A. A. Noyes.*

---

6. **Über das periodische System der Elemente und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen. II. Abstufungen in den Eigenschaften der Alaune** von James Locke (Amer. Chem. Journ. **26**, 166—185. 1901). Der Verf. bestimmte die Schmelzpunkte und Löslichkeiten in Wasser bei 25° (in einigen Fällen auch bei 30, 35 und 40°) einer Anzahl von Alaunen, welche als einwertiges Metall: Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Thallium oder Ammonium, als dreiwertiges Metall: Aluminium, Vanadium, Chrom, Eisen, Kobalt oder Indium enthielten.

Ausserdem berechnete er die Molekularvolume dieser Salze. Die Löslichkeit der Alaune irgend eines der dreiwertigen Metalle sinkt mit der Natur des einwertigen Metalls in der Reihenfolge: Natrium (Atomgewicht 23), Kalium (39), Ammonium (18), Thallium (204), Rubidium (85), Cäsium (133). Die Löslichkeit der Alaune irgend eines der einwertigen Metalle sinkt in der Reihenfolge: Eisen (Atomgewicht 56), Vanadium (51), Chrom (52), Aluminium (27). — Der Schmelzpunkt steigt in derselben Reihenfolge, in der die Löslichkeit abnimmt, wobei Indium (114) und Kobalt (59), zwei dreiwertige Elemente, deren Alaune nach dieser Richtung hin untersucht wurden, dem Eisen vorangehen. Inwiefern diese beiden Eigenschaften der Alaune stets im selben Sinne variierende Funktionen des Atomgewichts sind, lässt sich aus einem Vergleich der oberen angegebenen Reihenfolgen mit der der Atomgewichte ersehen. Im Falle der einwertigen Metalle bildet Thallium, das einzige zu einer verschiedenen Gruppe des periodischen Systems gehörende Element, eine deutliche Ausnahme. Im Falle der dreiwertigen Metalle scheint zwar ebenfalls eine Tendenz zur Übereinstimmung mit dem System vorhanden zu sein; sie ist aber keineswegs sehr ausgesprochen. Dieser Mangel an Übereinstimmung tritt noch schärfer hervor, wenn man ausser der einfachen Reihenfolge der Elemente noch die Thatsache berücksichtigt, dass die Unterschiede zwischen den Eigenschaften der Aluminium- und Chromalaune sehr gering, zwischen denen der Chorm- und Vanadiumalaune sehr bedeutend sind. *A. A. Noyes.*

---

7. **Eine spektrophotometrische Untersuchung der Hydrolyse verdünnter Eisenchloridlösungen** von B. E. Moore (Phys. Review **12**, 151—176. 1901). Die Lichtabsorption frisch bereiteter verdünnter Eisenchloridlösungen, ihre Veränderung mit der Zeit und der Grenzwert, dem sie sich nähert, wurden mittels eines Spektrophotometers von Brace gemessen. Diese Absorption kann in erster Annäherung als Mass der Menge des kolloidalen Eisenhydroxyds betrachtet werden, da die übrigen vorhandenen Moleküle und Ionen viel durchsichtiger sind. Die Resultate stimmen im allgemeinen mit denen von Goodwin (**21**, 1) durch die Leitfähigkeitsmethode erhaltenen überein. In sehr verdünnten Lösungen (0·0003-molar) findet nämlich die Hydrolyse oder Kolloidbildung mit grosser Geschwindigkeit statt, so dass innerhalb zehn Minuten 50% hydrolysiert sind; in etwas konzentrierteren Lösungen (0·0016—0·0024-molar) beobachtet man eine Anfangsperiode von Inaktivität, auf die eine andere folgt, in der die Hydrolyse mit immer wachsender Geschwindigkeit vor sich geht. Die Lösungen wurden viel schneller hydrolysiert, als dies bei den entsprechenden Lösungen von Goodwin der Fall war. In 0·0003—0·0012-molaren Lösungen geht die Hydrolyse bis zu Ende, in 0·0012-molarer Lösung hört sie auf, wenn 80—87% zerlegt sind. *A. A. Noyes.*

---

8. **Die Leitfähigkeiten einiger Doppelsalze verglichen mit denen der Mischungen ihrer Komponenten** von Charles F. Lindsay (Amer. Chem. Journ. **25**, 62—69. 1901). Der Verf. glaubt gefunden zu haben, dass die Leitfähigkeiten der durch Auflösen in Wasser der drei krystallisierten Doppelsalze, Kaliumkadmiumchlorid, Kaliumnickelsulfat und Ammoniummagnesiumsulfat dargestellten Lösungen in $^1/_4$- bis $^1/_8$-molarer Konzentration um bezw. 1·3, 1·2 und 2·4% geringer sind, als die Leitfähigkeiten der durch Vermengen der entsprechenden Quantitäten

der genau analysierten Lösungen der beiden Komponenten hergestellten Mischungen. Die Versuche wurden in beiden Fällen in jeder Beziehung in ganz gleicher Weise angestellt, und die analytischen Bestimmungen sind, nach der Angabe des Verf., sicherlich bis auf 0·1% genau. Es ist zu bedauern, dass in einer derartigen Untersuchung, deren Wert gänzlich von der Genauigkeit der Resultate abhängt, die analytischen Daten nicht vollständig mitgeteilt sind. — Der Verf. fand ausserdem, dass wenn eine Lösung der vermischten Komponenten zur Trockne eingedampft und der Rückstand wieder gelöst wird, die Leitfähigkeit einen kleineren Wert hat als vorher.

A. A. Noyes.

---

9. Beitrag zum Studium wässeriger Lösungen. IV. Jodide, Cyanide, Nitrate und Sulfate von Harry C. Jones und B. Palmer Caldwell (Amer. Chem. Journ. **25**, 349—390. 1901). In Fortsetzung früherer Untersuchungen (**36**, 510) wurden die elektrischen Leitfähigkeiten wässeriger Lösungen vieler Doppelsalze bei Konzentrationen von einfach molar an bis zu einer sehr grossen Verdünnung gemessen und mit der Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Konstituenten der Salze, welche meistens von den Autoren selbst bestimmt, in einigen Fällen aber den Resultaten anderer Forscher entnommen wurden, verglichen.

Der prozentische Unterschied zwischen der Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten und der Leitfähigkeit des Doppelsalzes betrug in 0·1-norm. Lösung im Falle des Kaliumkadmiumjodids, Strontiumkadmiumjodids und Kaliummerkuricyanids 23%, wodurch die Existenz der Doppelsalze als solcher in bedeutenden Mengen in Lösung nachgewiesen ist. Bei den Doppelsulfaten von Ammonium mit Magnesium, Kupfer, zweiwertigem Eisen, Kadmium oder Nickel, und bei Kaliumnickelsulfat betragen die Differenzen bei derselben Konzentration 11—14%, wodurch wiederum, wenn auch mit geringerer Sicherheit, die Existenz von Doppelsalzen in Lösung angezeigt wird. Im Falle der Doppelnitrate von Ammonium und Neodym oder Praseodym waren die Differenzen sehr klein (1·4—5·1%).

Die Verff. bestätigen das von Lindsay bei Ammoniummagnesiumsulfat gefundene Resultat (s. vorhergehendes Ref.) und finden ähnliche Verhältnisse beim Ammoniumkadmiumsulfat.

Ausserdem bestimmten sie die Gefrierpunktserniedrigungen, welche einerseits einige der oben genannten Doppelsalze, andererseits ihre Komponenten einzeln genommen, hervorrufen. Die Summe der molekularen Erniedrigungen der Komponenten ist in 0·2—0·25-molarer Lösung grösser als die molekulare Erniedrigung des Doppelsalzes um 4·77° im Falle des Quecksilberkaliumcyanids, um 0·47° im Falle des Ammoniumkadmiumsulfats und um —0·30° in dem des Ammoniumpraseodymnitrats. Beim Zusammenbringen von $2KCN$ und $Hg(CN)_2$ verschwinden folglich ungefähr 2·5 (4·77 ÷ 1·86) Moleküle, was mit der Annahme einer Bildung des komplexen Salzes $K_2Hg(CN)_4$ gut stimmt, wenn man noch berücksichtigt, dass der Dissociationsgrad dieses komplexen Salzes wahrscheinlich geringer als der des Cyankaliums ist. In den anderen zwei Fällen sind die Unterschiede nicht gross genug, um die Bildung eines komplexen Salzes zu beweisen.

Kaliumkadmiumjodid, Kadmiumsulfat, Praseodymnitrat und Ammoniumpraseodymnitrat zeigen ein Minimum der molekularen Gefrierpunktserniedrigung bei einer ungefähr 0·2-molaren Konzentration (vgl. **36**, 511, 623).

A. A. Noyes.

---

10. Studien über Lösungen von Zinnsalzen. I. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Zinnchlorür und Salzsäure. II. Die Oxydation von Zinnchlorürlösungen durch freien Sauerstoff. III. Der Verlauf und die Kinetik der Reaktion zwischen Zinnchlorür und Sauerstoff von S. W. Young (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 21—36, 119—147, 450—460. 1901). I. Der Zusatz von Zinnchlorür vergrössert bei den Temperaturen von 25 und 0° die Leitfähigkeit von Salzsäurelösungen, wenn diese verdünnt sind (0·25—0·5 normal), vermindert sie dagegen (um 3·6—4·7 %, für ein Äquivalent des hinzugefügten Salzes pro Liter), wenn die Säurelösungen konzentriert sind (1—4-fach normal). In den letzteren Lösungen ist die absolute Abnahme der Leitfähigkeit ungefähr proportional erstens der Konzentration der Ionen der Salzsäure und zweitens der des zugesetzten Zinnchlorürs; dem Referenten scheint es, dass diese Thatsache, welche vom Verf. nicht genügend betont wird, den Schluss nahe legt, dass $SnCl_3'$-Ionen (entsprechend der komplexen Säure $HSnCl_3$) das Hauptprodukt der Reaktion in konzentrierten Lösungen sind; der Verf. dagegen betrachtet es als wahrscheinlich, dass zwei komplexe Säuren, etwa $HSnCl_3$ und H_2SnCl_4 vorhanden sind, und dass die eine in verdünnteren, die andere in konzentrierteren Lösungen vorherrscht. Der Zuwachs der Leitfähigkeit in verdünnten Säurelösungen kann, wie der Verf. hervorhebt, durch die Annahme einer Hydrolyse erklärt werden.

Die absolute durch Zinnchlorür verursachte Abnahme der Leitfähigkeit war stets kleiner, wenn die Salzsäure zum Teil durch Chlorkalium ersetzt wurde; bei grösseren Mengen von Chlorkalium war dagegen die prozentische Abnahme grösser. In einem Versuch mit Jodkalium (statt Chlorkalium) wurde eine viel grössere Abnahme der Leitfähigkeit beobachtet, was auf eine grössere Stabilität der Jod enthaltenden Säure ($HSnJ_3$) zurückzuführen ist.

II. Zuerst wird der Apparat beschrieben, der zum Schütteln der Salzsäure enthaltenden Zinnchlorürlösungen in Berührung mit Sauerstoff unter Atmosphärendruck und zur Messung des im Verlaufe der Reaktion absorbierten Gasvolums angewendet wurde. Da vorläufige Versuche keine befriedigenden Konstanten erster Ordnung geliefert hatten, und es sich herausstellte, dass die Reaktion katalytisch wirksamen Substanzen, wie Tabaksrauch und Kautschuk, gegenüber ausserordentlich empfindlich ist, so wurde zuerst eine Untersuchung der Wirkung verschiedener Katalysatoren angestellt. Brucin, Morphin, Nikotin, Anilin und Cyankalium verlangsamen die Reaktion, Kautschukpulver, Schwefel, Zinnsulfür, Eisen- und Kupfersalze und Alkohol beschleunigen sie.

III. Zinnchlorürlösungen wurden durch fünf verschiedene Agenzien schnell oxydiert und die zeitliche Zunahme der Leitfähigkeiten der resultierenden Lösungen bestimmt. In allen Fällen war diese zeitliche Zunahme sehr bedeutend, wodurch angezeigt wird, dass Zinnchlorid das erste Produkt der Oxydation ist, und dass dieses dann langsam hydrolysiert wird (vergl. **36**, 512).

Im letzten Teile der Abhandlung werden die Massenwirkungsgleichungen formuliert, welche die Geschwindigkeit einer Reaktion ausdrücken, bei der, wie es hier der Fall zu sein scheint, eine Substanz (hier Salzsäure) verbraucht wird, die durch eine sekundäre Reaktion wiederum regeneriert wird. *A. A. Noyes.*

---

11. Katalyse in konzentrierten Lösungen von J. M. Crafts (Ber. **34**, 1350—1361; Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 236—249. 1901). Metaxylolsulfosäure

wurde mit Salzsäurelösungen, die 10—38 % an reinem Chlorwasserstoff enthielten, in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt und die Geschwindigkeit der Zersetzung durch Erkaltenlassen der Röhren und Messung der in einem vorher kalibrierten Teile jeder derselben ausgeschiedenen Xylolschicht bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten wachsen enorm mit der Konzentration der Salzsäure; beispielsweise, ist die Konstante für eine 38 %-ige Säure 35-mal grösser als für eine 19 %-ige; die Konstanten bilden annähernd eine geometrische Progression, wenn die entsprechenden Änderungen in der Säurekonzentration eine arithmetische Progression bilden, was an den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und an die Zunahme des Partialdruckes des Chlorwasserstoffs aus seinen Lösungen erinnert. Der zuletzt erwähnte Parallelismus scheint dem Ref. besonders bedeutsam zu sein, da der Partialdruck des Dampfes ein angenähertes Mass der (wasserfreien und undissociierten) HCl-Moleküle in der Lösung darstellt.

Versuche zeigten, dass Zusatz von Zinkchlorid oder Schwefelsäure zur Salzsäurelösung die Zersetzung der Sulfosäure ausserordentlich beschleunigt; und der Verf. meint, der Reaktionsverlauf liesse sich vielleicht durch die Hypothese erklären, dass die Sulfosäuremoleküle nur nach erfolgter Dehydratation zur Hydrolyse befähigt sind.

50 %ige Schwefelsäure rief eine ebenso schnelle Zersetzung wie 25 %ige Salzsäure hervor; dagegen verursachte, was sehr bemerkenswert ist, Salpetersäure von entsprechender Konzentration, keine merkliche Hydrolyse.

Ein einziger Versuch mit Pseudocumolsulfosäure zeigte, dass diese etwas schneller als Metaxylolsulfosäure hydrolysiert wird. *A. A. Noyes.*

---

12. **Die Reaktion zwischen Chloroform und Kaliumhydroxyd** von A. P. Saunders (Journ. Phys. Chem. 4, 660—674. 1900). Über die Geschwindigkeit dieser Reaktion wurden sechs Versuchsreihen angestellt. Obwohl die Resultate sehr unregelmässig sind, genügen sie doch, um zu zeigen, dass die Reaktion von zweiter und nicht von vierter Ordnung ist; sie muss daher in verschiedenen aufeinanderfolgenden Stadien verlaufen. *A. A. Noyes.*

---

13. **Ein wirksamer Apparat zur Veranschaulichung des Boyleschen Gesetzes** von W. J. Humphreys (Phys. Review 10, 123—125. 1900). **Apparat zur Demonstrierung des Boyleschen Gesetzes** von F. J. Rogers (Phys. Review 11, 112—114. 1900). **Die Verifizierung des Boyleschen Gesetzes** von N. H. Williams (Phys. Review 11, 255—256. 1900). **Ein Apparat zur Bestimmung des Ausdehnungskoëffizienten der Luft unter konstantem Druck** von C. F. Adams (Phys. Review, 10, 178—179. 1900). Diese vier Mitteilungen enthalten Beschreibungen einfacher für den Laboratoriumsunterricht geeigneter Apparate.

A. A. Noyes.

---

14. **Über die Ausdehnung einiger Metalle bei höheren Temperaturen** von Ludwig Holborn und Arthur L. Day (Amer. Journ. of Sc. (4) 11, 374—390 1901). Die lineare Ausdehnung von Stangen aus Platin, Palladium, Platiniridium, Silber, Nickel, Konstantan, Schmiedeeisen und Stahl wurde zwischen 0 und 750° (oder 1000°) für Intervalle von je 250° (oder 125°) gemessen. *A. A. Noyes.*

---

15. Über das Spektrum der flüchtigen Gase der atmosphärischen Luft, welche bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs nicht kondensiert werden von S. D. Liveing und J. Dewar (Amer. Journ. of Sc. (4) **11**, 154—161. 1901). Ausser der Mitteilung von experimentellem Material, welches auf den im Titel genannten Gegenstand Bezug hat, enthält die Abhandlung die Beobachtung, dass die erwähnten Gase 43 % Wasserstoff enthalten, wodurch die Existenz von merklichen Quantitäten dieses Gases in der Atmosphäre nachgewiesen ist.

A. A. Noyes.

---

16. Der Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs, bestimmt durch Wasserstoff- und Heliumgasthermometer von James Dewar (Amer. Journ. of Sc. (4) **11**, 291—301. 1901). Der Siedepunkt des Wasserstoffs ist bis jetzt nur durch ein Widerstandsthermometer gemessen worden; auf diesem Wege fand man ihn zu —238·4°. Dieses Resultat gründet sich aber auf die Gültigkeit des empirischen Gesetzes über den Einfluss der Temperatur auf den Widerstand, welches für die hier in Betracht kommenden niedrigen Temperaturen nicht geprüft wurde. Durch Messung des Druckes von Wasserstoff und Helium bei konstantem Volum bestimmte jetzt der Verfasser diesen Siedepunkt zu —252·5° oder 20·5° absoluter Temperatur. Durch dieselbe Methode findet sich der Siedepunkt des Sauerstoffs, in Übereinstimmung mit vorhergehenden Bestimmungen, zu — 182·5°.

A. A. Noyes.

---

17. Der Nadir der Temperatur und verwandte Probleme von James Dewar (Amer. Journ. of Sc. (4) **12**, 168—172. 1901). Die Abhandlung, welche einen Auszug aus dem vom Verf. vor der Royal Society gehaltenen Vortrag bildet, enthält manche neue und interessante Ergebnisse.

Der Schmelzpunkt des festen Wasserstoffs wurde vermittelst eines Heliumthermometers zu 16°, vermittelst eines Wasserstoffthermometers zu 16·7° absoluter Temperatur gefunden. Die niedrigste überhaupt gemessene Temperatur (erhalten unter Anwendung von festem Wasserstoff) beträgt 14·5°. Die Verdampfungswärme des flüssigen Wasserstoffs beträgt ungefähr 200, die Schmelzwärme der festen Substanz ungefähr 16 Kalorien. Die Atomwärme des flüssigen Wasserstoffs, ebenso wie die des flüssigen Stickstoffs ist, in Übereinstimmung mit Dulong und Petits Gesetz, ungefähr 6. Der Brechungsindex ist 1·12, während der theoretische Wert für die Siedetemperatur 1·11 ist.

Wasserstoff, Helium und Neon wurden aus der Luft durch zwei verschiedene Verfahren abgeschieden. Xenon und Krypton können aus der Luft abgeschieden werden, ohne diese zuerst zu verflüssigen; es genügt dazu, die Luft unter vermindertem Druck durch eine mit Glaswolle gefüllte und in flüssige unter Minderdruck verdampfende Luft eingetauchte spiralförmige Röhre hindurchzusaugen.

Fünfzehn verschiedene elektrische Widerstandsthermometer wurden bis an den Siedepunkt des Wasserstoffs nach unten hin verfolgt, sie geben bei dieser niedrigen Temperatur sehr weit auseinandergehende Resultate, die sämtlich höher sind, als die Angaben des Gasthermometers.

Helium konnte nicht verflüssigt werden, obwohl es durch Expansion von einem Anfangsdrucke von 80 Atmosphären unter gleichzeitiger Kühlung mit festem Wasserstoff, wahrscheinlich auf die Temperatur von 9—10° heruntergebracht wurde.

Bei organischen Substanzen beobachtet man eine starke Zunahme der Fähigkeit zu phosphoreszieren, und manche Krystalle werden stark elektrisiert, wenn man sie auf 20° abkühlt. *A. A. Noyes.*

18. Über die Trennung der am wenigsten flüchtigen Gase der Atmosphäre und das Spektrum derselben von S. D. Liveing und James Dewar (Amer. Journ. of Sc. (4) **12**, 207—215. 1901). Zwei Formen von Apparaten zur Fraktionierung der flüssigen Luft werden beschrieben. Nachdem der grösste Teil des Sauerstoffs und Stickstoffs abdestilliert ist, folgen die übrigbleibenden Gase in der Reihe Argon, Krypton, Xenon aufeinander. Der Rest der Abhandlung ist der Beschreibung der Spektren von Krypton und Xenon und ihrer Veränderung mit der Natur der elektrischen Entladung gewidmet. *A. A. Noyes.*

19. Über eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärme und über die Verdampfungswärme des Pyridins, Acetonitrils und Benzonitrils. — II. Die Verdampfungswärme einer Anzahl stickstoffhaltiger organischer Verbindungen von Louis Kahlenberg (Journ. Phys. Chem. **5**, 215—232; 284—288. 1901). Der Verf. beschreibt eine Modifikation des Apparats von Berthelot (Mécanique chimique I. 289). An Stelle des durch eine Gasflamme erhitzten kolbenförmigen Siedegefässes verwendet er ein grosses Reagensrohr, in dem sich innerhalb der Flüssigkeit eine Platindrahtspirale befindet, welche durch einen elektrischen Strom erhitzt wird. Die obere Öffnung der Röhre ist durch einen Korkstopfen verschlossen, und die Dämpfe gehen in das unterhalb befindliche Kalorimeter durch ein in den Boden des Gefässes eingeschmolzenes und bis nahe an die obere Öffnung heranreichendes enges Glasrohr, genau wie im Berthelotschen Apparat. Zur Prüfung des Apparates wurden Versuche mit Wasser, Benzol, Äthylalkohol, Äthyljodid, Äthylformiat und Acetat angestellt; die Resultate stimmten untereinander immer bis auf einige Zehntel eines Prozents überein. Vier Bestimmungen der Verdampfungswärme des Wassers lieferten die Zahl 535·7 ± 0·4 Kal., die mit den Zahlen anderer neuerer Forscher (536·2, 537·7 und 536·6) übereinstimmt.

Die Verdampfungswärme H (und nebenbei die spezifischen Wärmen) von acht organischen stickstoffhaltigen Verbindungen wurden darauf bestimmt und aus ihnen die molekularen Erhöhungen des Siedepunktes und die Troutonschen Konstanten (d. h. die Verhältnisse der molekularen Verdampfungswärmen MH zu den absoluten Siedetemperaturen T) abgeleitet. Die Resultate sind in der nachfolgenden kleinen Tabelle zusammengestellt:

	H	T	$\frac{0{\cdot}02\,T^2}{H}$	$\frac{MH}{T}$
Pyridin	104·0	387	28·8	20·5
α-Pikolin	90·75	402	35·61	21·0
Acetonitril	173·6	353·5	14·39	20·1
Valeronitril	95·95	402	33·69	19·8
Benzonitril	87·7	462	48·67	19·5
Amylamin	98·75	368	27·42	23·3
Dipropylamin	75·69	381	38·35	20·0
Diisobutylamin	65·85	407·5	50·43	20·8

A. A. Noyes.

20. Über die Temperatur der Acetylenflamme von Edward L. Nichols (Phys. Review 10, 234—252. 1900). Durch Benutzung von thermoelektrischen Lötstellen von verschiedenem Querschnitt und Extrapolation auf den Querschnitt Null findet der Verf. die maximale Temperatur in einer Acetylenflamme zu ungefähr 1900°, in einer breiten leuchtenden Leuchtgasflamme zu 1780° und in einer Kerzenflamme zu 1670°; der Schmelzpunkt von reinem Platin wird dabei zu 1775° angenommen. *A. A. Noyes.*

---

21. Die Oberflächenspannung des Wassers oberhalb 100° C. von Chas T. Knipp (Phys. Review 11, 129—154. 1900). Der Verf. beschreibt zunächst ausführlich die Konstruktion einer mit Platin ausgekleideten Stahlbombe, die Drucken und Temperaturen oberhalb der kritischen des Wassers zu widerstehen vermag. Die Bombe ist unten durch einen kleinen durchlochten Pfropfen verschlossen, der mit einem Druckmesser verbunden ist, und oben durch einen grösseren, der die isolierten Stromdrähte hindurchlässt. Eine der stromführenden Bahnen besteht im Inneren der Bombe aus einer Drahtspule, in deren Axe sich ein an einem dünnen Platinflügel befestigter Eisenkern befindet; zwei andere Strombahnen dienen zur Anzeige des Wasserniveaus und zum Heben des Platinflügels. Der Strom in der Spule, der erforderlich ist, um den Flügel aus der Flüssigkeit in den Dampfraum zu heben, ist ein Mass der Oberflächentension. Die Abnahme der Oberflächentension ist zwischen 0 und 300° nahezu proportional der Temperaturzunahme; oberhalb 300° geht die Abnahme etwas schneller vor sich, und in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur ist sie ausserordentlich rapid.

Die Dichte des gesättigten Wasserdampfes wurde ebenfalls bestimmt, indem der Strom gemessen wurde, der erforderlich war, um den Eisenkern und den Flügel in Suspension im Dampfe zu halten; die Resultate werden aber als vorläufige angesehen.

Der Apparat kann auch, indem der den Flügel und die Stromdrähte tragende Pflock durch einen einfachen ersetzt wird, zur Bestimmung des Dampfdruckes des Wassers bei höheren Temperaturen, ebenso wie der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes benutzt werden. Die Dampfdrucke in Atmosphären sind: 9·6 bei 180°, 15·5 bei 200°, 23·0 bei 220°, 33·6 bei 240°, 47·1 bei 260°, 65·9 bei 280°, 89·0 bei 300°, 120 bei 320°, 160 bei 340° und 205 bei der kritischen Temperatur 359°. Die kritischen Drucke und Temperaturen wurden erhalten durch Bestimmung des Punktes, in welchem die Drucktemperaturkurven für verschiedene Wassermengen in der Bombe zu divergieren beginnen. *A. A. Noyes.*

---

22. Thermodynamische Notizen: Revision einiger sich auf Benzol beziehenden thermischen Daten von K. Tsuruta (Phys. Review 10, 116—122. 1900). Die Abhandlung enthält kein neues experimentelles Material, sondern beschäftigt sich mit einer Diskussion der bereits vorhandenen Daten über die Dampfdrucke des Benzols, seine spezifischen Volume im flüssigen Zustande und in dem des gesättigten Dampfes, und seine Verdampfungswärmen zwischen 10 und 270°; ausserdem werden noch die Dampfdrucke des flüssigen und festen Benzols unterhalb seines Gefrierpunktes behandelt. In allen Fällen werden die wahrscheinlichsten Werte der Konstanten abgeleitet. *A. A. Noyes.*

---

23. **Bestimmung der Viskosität des Wassers** von E. R. Drew (Phys. Review **12**, 114—120. 1901). Der verwendete Apparat besteht im wesentlichen aus zwei vertikalen koaxialen Zylindern, von denen der äussere mit jeder gewünschten Geschwindigkeit rotiert werden kann, der innere an beiden Enden geschlossen und längs der Axe an einem Torsionsdraht zwischen zwei Agatstützen suspendiert ist. Die Flüssigkeit ist im Raume zwischen den zwei Cylindern enthalten. Der Viskositätskoëffizient fand sich zu 0·01020—0·01023 Dynen (bei 20°), während Poiseuille 0·0101 gefunden hatte. *A. A. Noyes.*

24. **Über die Dichte des Eises** von H. T. Barnes (Phys. Review **13**, 55—59. 1901). Entgegen den Resultaten von Nichols (**36**, 240) konnte der Verf. keinen Unterschied zwischen den Dichten von frischem Flusseis und einem ein oder zwei Jahre alten finden. Der endgültige Wert, zu dem er kommt, ist 0·91661 ± 0·00007 (bezogen auf Wasser bei 0°). Nichols' Zahlen schwankten für verschiedene Proben zwischen 0·9162 und 0·9181. *A. A. Noyes.*

25. **Die spezifische Wärme von Lösungen, die keine Elektrolyten sind II.** von William Francis Magie (Phys. Review **13**, 91—101. 1901). In Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen (**36**, 633) bestimmte der Verf. die spezifischen Wärmen wässeriger Lösungen verschiedener isomerer Zucker und der wässerigen ebenso wie alkoholischen Lösungen der drei Dioxybenzole und des Phenols. Die Molekularwärmen mehrerer dieser Isomeren differieren in wässeriger Lösung um 7—20% untereinander; die Molekularwärmen einer und derselben Substanz sind verschieden in den beiden Lösungsmitteln, sind aber bei verschiedenen Konzentrationen, von 0·1-molarer bis zu molarer, konstant. *A. A. Noyes.*

26. **Über die Löslichkeit des Mangansulfats** von F. G. Coutrell (Journ. Phys. Chem. **4**, 637—656. 1900). Die Untersuchung wurde unternommen zur Aufklärung der von Linebarger mit diesem Salz erhaltenen merkwürdigen Resultate (**12**, 679). Die Löslichkeitsbestimmungen dieses Forschers stellten sich aber als fehlerhaft heraus, da das Salz vor dem Wägen bei einer zu niedrigen Temperatur (170°) entwässert wurde. Während Linebarger sämtliche sieben Hydrate mit 1—7 Molekülen Wasser erhielt, gelingt es dem Verfasser nur die Hydrate, mit 1, 4, 5 und 7 Wassermolekülen herzustellen. Mit diesen vier Hydraten wurden 94 Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt, die sich über das Temperaturbereich von —10° bis +100° erstrecken. Unter den Resultaten ist nichts besonderes hervorzuheben, ausgenommen die Thatsache, dass das Gleichgewicht zwischen dem Monohydrat und seiner Lösung sich nur sehr langsam einstellt. *A. A. Noyes.*

27. **Die Löslichkeit des Manganosulfats** von Theodore William Richards und Frank Roy Frapie (Amer. Chem. Journ. **26**, 75—80; Proc. Amer. Acad. **36**, 509—514. 1901). Es wurden die Löslichkeiten des Pentahydrats bei 25° und des Tetrahydrats bei 30·15° und 35° bestimmt. Die Resultate bestätigen die von Coutrell (vergl. vorhergehendes Referat), welche von Linebargers Ergebnissen so sehr abweichen. *A. A. Noyes.*

28. **Untersuchungen über das Wachsen von Krystallen mittels momentaner Photomikrographie** von Theodore William Richards und Ebenezer Henry Archibald (Amer. Chem. Journ. **26**, 61—74; Proc. Amer. Acad. **36**, 341 bis 353. 1901). Der angewandte Apparat bestand aus einem zusammengesetzten Mikroskop, das mit einer Klappkamera durch einen Dunkelkasten, in dem sich ein rotierender Schieber befand, in Verbindung stand. Mit Hilfe dieses Apparates wurden zu gleich abstehenden Zeiten Momentphotographien von sich aus gesättigten Lösungen abscheidenden Krystallen aufgenommen. Untersucht wurden nur hochschmelzende Salze, wie Chlorbaryum, Natriumnitrat und Jodkalium.

Die Verff. waren nicht im stande, die Hypothese zu bestätigen, der gemäss der Entstehung der Krystalle die Bildung von flüssigen Kügelchen vorausgeht, obwohl ein Kügelchen von 0·001 mm im Durchmesser von ihnen hätte beobachtet werden müssen. Sie studierten gleichfalls die Geschwindigkeit, mit der die Krystalle wachsen, und fanden, dass der Kubus des Krystalldurchmessers der Zeit, die vom Momente der Ausscheidung des Krystalles verstrich, ungefähr proportional war; mit anderen Worten, dass gleichen Zeitinkrementen gleiche Voluminkremente entsprachen. Die Verff. sprechen dieses Gesetz unter Vorbehalt aus, da ihre Versuche eine nicht genügende Genauigkeit besitzen; dagegen ist sicher festgestellt, dass das Wachstum des Durchmessers in den ersten Momenten der Entstehung ausserordentlich schnell vor sich geht. Der Abhandlung sind ein Diagramm des Apparates und 14 Reihen von Photographien wachsender Krystalle beigegeben.

A. A. Noyes.

---

29. **Isohydrische Lösungen** von Wilder D. Bancroft (Journ. Phys. Chem. **4**, 274—289. 1900). Es wird gezeigt, dass nach dem Massenwirkungsgesetz im allgemeinen eine Verschiebung des Gleichgewichts jeder Reaktion:

$$aA + bB + \cdots + mM = a_1 A_1 + b_1 B_1 + \cdots + m_1 M_1$$

auf Zusatz irgend eines Volums einer der Substanzen, etwa A_1, erfolgt, und zwar selbst in dem Falle, dass die Konzentration der Substanz im zugefügten Volum gleich der in der ursprünglichen Mischung ist; ausgenommen ist nur der Fall, wo $a + b + \cdots + m = b_1 + \cdots + m_1$ ist. Ist die rechte Seite dieses Ausdrucks grösser als die linke Seite, so steigt die Konzentration des zur rechten Hand stehenden Systems; das Gegenteil findet statt, wenn die rechte Seite kleiner ist. Der Verf. verwendet dieses Prinzip zur theoretischen Behandlung einiger Fälle der Dissociation in Gassystemen, insbesondere aber zur Behandlung der Dissociation zweiioniger Salze, welche die einfachen Gesetze isohydrischer Lösungen nicht befolgen infolge der Thatsache, dass die im Ausdrucke des empirischen Verdünnungsgesetzes auftretenden Exponenten mit den vom Massenwirkungsgesetz scheinbar geforderten nicht übereinstimmen. *A. A. Noyes.*

---

30. **Über die Emission und Absorption von Wasserdampf durch kolloidale Stoffe** von P. Duhem (Journ. Phys. Chem. **4**, 65—122, 598. 1900). Die Abhandlung besteht aus einer ausgedehnten mathematischen Behandlung der im Titel genannten Erscheinung, wenn sie von Hysteresis beeinflusst wird. Die erlangten Schlussfolgerungen werden zur Erläuterung der van Bemmelenschen Beobachtungen über die Entwässerung gelatinöser Kieselsäure und kolloidalen Eisenhydroxyds verwendet. *A. A. Noyes.*



Bücherschau.

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. Ein Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten von Lassar-Cohn. Dritte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Allgemeiner Teil, 213 S. Preis M. 7.—. Spezieller Teil, erster Abschnitt, 223 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss 1901. Preis M. 7.—.

Der Berichterstatter hat das vorliegende Buch mit guten Hoffnungen in die Hand genommen, aber mit Enttäuschung wieder fortlegen müssen. Er hatte gehofft, dass die vielfachen Aufklärungen und Fortschritte, welche durch die Entwickelung der allgemeinen Chemie in den letzten Jahrzehnten eingetreten sind, sich für die Arbeiten der Organiker als brauchbar und nützlich erweisen würden, so dass diese auf jener Grundlage ihre allgemeinen Arbeitsmethoden systematisch ordnen und die Einzelheiten ihrer Technik rationell begründen würden, wie das beispielsweise in der analytischen Chemie geschehen ist. Doch hat sich wenigstens in diesem Buche auch nicht die geringste Spur eines solchen Einflusses auffinden lassen. Betrachten wir in solchem Sinne beispielsweise den ersten Artikel des allgemeinen Teils über Ausschütteln, so sollte man meinen, dass die Theorie dieses Trennungsverfahrens, die bereits im Jahre 1872 von Berthelot und Jungfleisch gegeben und experimentell bestätigt worden ist, doch wenigstens mit einigen Worten erwähnt werden müsste; man sucht aber eine solche Darlegung vergebens. Daher passiert es auch dem Verf., dass er (S. 10) zum Ansäuern Weinsäure als eine Säure empfiehlt, welche überhaupt nicht in den Äther übergehen soll, während Berthelot und Jungfleisch nicht nur dies Übergehen beobachtet, sondern auch gemessen haben. Ebenso ist ihm der ganz allgemeine Satz nicht bekannt, dass Ionen nicht aus Wasser in andere Lösungsmittel übergehen, und dass man auf diesen Umstand eine Unzahl genauer Tennungsmethoden gründen kann.

Ein gleicher Mangel an Erörterung der allgemeinen Grundlagen macht sich weiter bei den Kapiteln über Destillation, Krystallisation u. s. w. geltend. Sollte dies Buch wirklich ein treues Bild des allgemeinen Wissens sein, mit welchem der „Organiker" an seine Arbeiten herantritt, so bleibt als Ergebnis nur eine staunende Bewunderung darüber nach, dass mit so unzureichenden Mitteln der ungeheuere Bau der organischen Chemie hat errichtet werden können. Hiermit verbindet sich allerdings ein Gefühl der Trauer darüber, dass durch die Ausserachtlassung der vorhandenen Hilfsmittel so enorme Mengen geistiger Energie verschleudert worden sind, die zur weiteren Vertiefung der Wissenschaft hätten benutzt werden können.

Doch diese Voraussetzung wäre in der That nicht richtig. Ein Blick in die neuere chemische Litteratur zeigt, dass eine täglich zunehmende Anzahl von Jüngern der organischen Chemie einen bewussten und systematischen Gebrauch von den Hilfsmitteln zu machen weiss, welche der Fortschritt der Wissenschaft auf dem allgemeinen Gebiete jedem Forscher in seinem besonderen Kreise zur Verfügung stellt. Um so dringender aber muss der Wunsch ausgesprochen werden, dass auch die zum täglichen Gebrauch im Laboratorium und beim Unterricht bestimmten Bücher gerade in erster Linie auf diese allgemeinen Hilfsmittel hin-

weisen, statt durch die Anhäufung ungeordneter Einzelbeispiele den Anfänger zu hoffnungsvollem, aber planlosem Probieren zu veranlassen.

Ansätze zu solcher zusammenfassenden Darstellung finden sich hier und da im speziellen Teile des vorliegenden Werkes, doch werden sie mehr wie glückliche Handgriffe beschrieben, als wie wissenschaftlich zu begründende Methoden. In dieser Richtung sei dem Verfasser die künftige Ausgestaltung seines Werkes dringend nahe gelegt.

Schliesslich noch eine allgemeine Bemerkung. Die Reaktionen der organischen Chemie erfolgen wie bekannt zum grösseren Teile mit geringen Unterschieden des chemischen Potentials zwischen Ausgangsstoffen und Endprodukten, und die verschieden möglichen Reaktionen können somit meist nebeneinander gleichzeitig erfolgen; daher die so überaus häufige und unwillkommene Erscheinung der „Nebenprodukte“. Das wichtigste Geheimnis der organischen Präparierkunst besteht also darin, die gewünschten Reaktionen zu beschleunigen und die unerwünschten zu verzögern. Für die künftige systematische Lehre von den Reaktionsgeschwindigkeiten organischer Stoffe und ihre katalytischen Beeinflussungen finden sich in dem vorliegenden Buche nun zahlreiche Angaben, und somit hat es als Unterlage einer derartigen zusammenfassenden Arbeit seinen Wert.

W. O.

Erinnerungen an Robert Wilhelm Bunsen und seine wissenschaftlichen Leistungen. Für Studierende der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie von H. Debus. VI + 164 S. Kassel, Th. G. Fisher & Co. 1901. Preis M.2.—.

Durch die letztwillige Verfügung Bunsens sind die Zeichen seiner persönlichen Existenz, wie sie in Briefen, Entwürfen und anderem schriftlichen Nachlass dem künftigen Biographen als wertvollstes und zuverlässigstes Material zu Gebote zu stehen pflegen, dauernd und unwiderruflich der öffentlichen Kenntnis entzogen worden. Somit ist die einzige Quelle für die genauere Kenntnis unseres grossen Meisters neben den von ihm veröffentlichten Schriften (die baldigst in einer Gesamtausgabe der wissenschaftlichen Welt bequem zugänglich gemacht werden sollen) nur noch die persönliche Erinnerung derer, die mit und neben ihm gearbeitet haben: ein Kreis, dessen Umfang fast täglich kleiner wird. Unter solchen Umständen ist jeder Beitrag derartiger Erinnerungen doppelt willkommen, und in solchem Sinne ist auch die vorliegende Veröffentlichung des langjährigen Arbeitsgehilfen und Freundes Bunsens in wärmster Weise zu begrüssen. Debus ist nicht nur von 1845—1851 Bunsens Assistent gewesen, sondern hat auch später in dauernden Beziehungen zu dem Meister gestanden, so dass er ein umfassendes und treues Bild seiner Person und Arbeitsweise entwerfen kann. Daher wird es genug sein, wenn auf dies Büchlein an dieser Stelle hingewiesen wird, um in jedem Freunde der Chemie den Wunsch zu erwecken, sich mit seinem Inhalte bekannt zu machen.

W. O.

Über feste Lösungen von G. Bruni. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge VI, 12. Heft. 54 S. Stuttgart, F. Enke 1901. Preis M.1.20.

In der bekannten und nützlichen Sammlung von Ahrens gehört das vorliegende Heft zu den durch besonderen Wert ausgezeichneten. Der Verfasser hat sich seit einer Reihe von Jahren eifrig und selbständig mit dem hier behandelten

Problem beschäftigt, und so hat er denn auch eine Arbeit zustandegebracht, welche alles Wesentliche in dem schwierigen Gebiete enthält und es in guter Übersicht bringt. Gerade in Fällen, wie dem vorliegenden, wo die Angelegenheit noch nach mancherlei Richtung der Klärung harrt, ist eine orientierende Zusammenstellung besonders dankbar zu begrüssen. *W. O.*

Jahrbuch der Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1901 von J. M. Eder. X + 807 S. Halle, W. Knapp 1901. Preis M.8.—.

Über den Zweck und Wert dieses Jahresberichtes braucht hier keine Auseinandersetzung gegeben zu werden; sind doch die Leser daran gewöhnt, die Nachricht vom Erscheinen jedes neuen Jahrganges mit grösster Regelmässigkeit vorzufinden. Versucht man, sich ein Bild von den Fortschritten der Photochemie auf Grund des hier vorhandenen vollständigen Materials zu machen, so muss allerdings gesagt werden, dass hier die erhoffte Entwickelung immer noch einigermassen auf sich warten lässt. Zwar tritt hier und da ein Versuch auf, die Hilfsmittel der neueren Wissenschaft auf die alten Erscheinungen anzuwenden, aber von erheblichen Erfolgen lässt sich nicht allzuviel aufweisen. Insbesondere das eigentlich Chemische, die photochemische Erscheinung, wird noch allzu oft von seiten der an diesen Arbeiten sich beteiligenden Physiker etwas zu cavalièrement genommen; während dem Berichterstatter noch kein Chemiker begegnet ist, der nicht überzeugt gewesen wäre, dass seine physikalischen Kenntnisse lückenhaft sind und bei jeder Gelegenheit verbessert werden sollen, ist umgekehrt die Zahl der Physiker auffallend gross, die ihre chemischen Kenntnisse als ganz ausreichend für die Lösung verwickelter chemischer Fragen ansehen. *W. O.*

Die Mechanik der Atome von Dr. G. Platner. 97 S. Berlin, M. Krayn 1901. Preis M.2.50.

Es ist eine psychologische Merkwürdigkeit, dass, obwohl kein naturphilosophischer Gedanke seit einem Jahrhunderte häufiger ausgesprochen worden ist, als der, dass alles Geschehene in der Natur mechanisch sei, dennoch jeder neue Vertreter dieses alten und bisher unbrauchbar gebliebenen Gedankens seine Ansichten mit dem Bewusstsein entwickelt, als hätte er der Welt etwas unerhört Neues mitzuteilen. Zu Dutzenden lassen sich jahraus jahrein die Schriften zählen, deren Autoren jedesmal das Problem der Welt auf einem ihnen völlig neu erscheinenden Wege gelöst zu haben versichern, und immer ist es wieder der alte, durchgerittene, mechanische Gaul, auf dem sie ihren Eroberungszug unternehmen. Auch das vorliegende Schriftchen macht in keiner Beziehung eine Ausnahme; insbesondere erwartet der Verfasser von seinem Unternehmen gleichfalls eine fundamentale Besserung der Wissenschaft.

Um den Wert der hier mitgeteilten Rechnungen und Überlegungen zu erkennen, braucht man nur den Anfang des angewandten Teils, S. 49 ff. durchzusehen. Der Verf. stellt sich die Aufgabe, die Lösungswärme einiger Salze „theoretisch“ zu berechnen, und dabei zu beweisen, dass diese Salze in wässeriger Lösung als molekulare Verbindungen von Säure und Base anzusehen sind. Zu diesem Zwecke subtrahiert er die Bildungswärme von festem Aluminiumchlorid plus drei Wasser von der Summe der Bildungswärmen des Aluminiumhydroxyds

und sechs Chlorwasserstoff nebst der entsprechenden Neutralisationswärme, d. h. die von der Bildungswärme des gelösten Aluminiumchlorids plus drei Wasser, und ist stolz darauf, dass er hierbei richtig die Lösungswärme des Aluminiumchlorids herausbekommt.

Hiernach wird man sich nicht wundern, wenn weiter, S. 64, ausdrücklich behauptet wird, der (bekanntlich von Pfeffer unmittelbar gemessene) osmotische Druck sei eine blosse Hypothese, wenn S. 70 als Beweis für die Bewegungsnatur der Elektrizität geschrieben steht: „Eine Kraft, welche durch Bewegung mit Leichtigkeit erzeugt werden kann wie in den Dynamomaschinen, kann nichts anderes, als selbst wieder eine Bewegung sein, schon nach dem Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung.“ Dass dann weiter am geeigneten Orte unsere jetzige Kenntnis der molekularen Kräfte als unzureichend bezeichnet wird, zeigt, dass der Verf. auch diese Lieblingswendung der Mechanisten sich nicht hat versagen mögen.

Solche unerwünschten Erscheinungen, die an Leuten auftreten, die den Doktorgrad führen, also an einer deutschen Universität promoviert worden sind, sind wohl ein unzweideutiges Zeichen, dass in unserem naturwissenschaftlichen Universitätsunterricht noch mancherlei Verbesserung möglich, ja notwendig ist. Am notwendigsten aber erscheint eine erkenntnistheoretische Säuberung der Darstellungsform der Wissenschaft und der dazu dienenden Lehrbücher. *W. O.*

Die Entwickelung der photographischen Bromsilber-Gelatineplatte bei zweifelhaft richtiger Exposition von A. Fr. von Hübl, Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. 70 S. Halle, W. Knapp 1901. Preis M.2.40.

Auf Grund eigener, eingehender Versuche stellt der Verf. die Verhältnisse bei der photographischen Entwickelung dar und bringt insbesondere sehr lehrreiche Untersuchungen über die Unterschiede der verschiedenen Entwickler bei. Das praktische Ergebnis ist das folgende. Als brauchbarster Entwickler bei zweifelhafter Belichtung hat sich Glycin ergeben. Man stellt einen konzentrierten Entwickler her, indem man 25 g Natriumsulfit, 10 g Glycin, 40 ccm Wasser und 55 g Pottasche zusammenreibt; es entsteht ein dünner Brei, der sich sehr gut hält, selbst in halbgefüllter Flasche. Ist die Belichtung einigermassen richtig, so verdünnt man mit 50—80mal soviel Wasser und benutzt die Lösung als Standentwickler; je stärker die Belichtung war, um so schneller kommt das Bild, ohne dass anderweitige Fehler entstehen. Kommt infolge sehr bedeutender Überbelichtung das Bild schneller als nach 15 Minuten bei 8—10°, so beendet man die Entwickelung in einer Lösung von 4 Teilen des konzentrierten Entwicklers und 4 Teilen 10%iger Bromkaliumlösung in 100 Wasser, die man mit Eis kühlt. So lässt sich noch eine 500-fache Überbelichtung ausgleichen, und die beigelegte Tafel, auf welcher eine Aufnahme unter gleichen Umständen einmal $^1/_{50}$ Sekunde, und das andere Mal 10 Sekunden belichtet war, zeigt die Wirksamkeit des Verfahrens.

Was den theoretischen Teil anlangt, so ist er nicht ganz richtig; so ist S. 25 und 27 die Wirkung der Oxalate im Eisenentwickler, die auf Komplexbildung beruht, falsch dargestellt, und ebenso S. 37 die Theorie des Acetonentwicklers. Doch dies hat weniger Bedeutung in einem Buche, das der Praxis durch ganz bestimmte, experimentell belegte Vorschriften dient. *W. O.*

Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie von E. Cohen. VIII + 249 S. Leipzig, W. Engelmann 1901. Preis M. 8.—.

In diesen Vorträgen liegt ein weiteres Zeugnis für das Interesse vor, welches der neuen Entwickelung der Chemie aus den Gebieten entgegengebracht wird, in denen es sich um die Anwendungen der Chemie handelt. Ist doch die erste Zeit des blinden Enthusiasmus, wo man glaubte, mit ein Paar Gefrierpunktsbestimmungen die schwierigsten Probleme der Physiologie lösen zu können, glücklicherweise im wesentlichen vorübergegangen, und es hat inzwischen die ernste, gediegene Arbeit eingesetzt, bei welcher auf klar gestellte Fragen zahlenmässig bestimmte Antwort gesucht wird. Auch in diesen Spalten ist in letzter Zeit oft genug von solchen wertvollen biologisch-chemischen Forschungen die Rede gewesen.

Das vorliegende Buch, dessen Inhalt zuerst in holländischer Sprache erschienen war, wird unzweifelhaft dazu beitragen, die Arbeit im letzteren Sinne unter den Medizinern zu fördern und zu erleichtern. Hierzu wird insbesondere die eingehende Berücksichtigung der experimentellen Methoden dienen. Nicht dass der Verfasser sich die Aufgabe gestellt hätte, eine allgemeine Darstellung der möglicherweise anwendbaren Verfahren zu geben. Er hat im Gegenteil überall ganz bestimmte Beispiele und ganz bestimmte Ausführungsformen mit allen Einzelheiten beschrieben und so seinem Leser das Zweifeln und Probieren erspart. Gerade dies ist es aber, wofür der Neuling besonders dankbar zu sein pflegt, und was ihn am schnellsten dazu bringt, auch seinerseits sich an der gemeinsamen Arbeit erfolgreich zu beteiligen.

Der behandelte Stoff ist in siebzehn Vorträge geteilt, welche nacheinander folgende Gegenstände behandeln: Reaktionsgeschwindigkeit. Zuckerinversion und Katalyse. Fermentwirkungen. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Das Gleichgewicht (drei Vorträge). Flüssigkeitsreibung. Osmotischer Druck. Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Stoffe. Die elektrolytische Dissociation. Anwendungen. Elektromotorische Wirkungen.

Wie man sieht, ist der Stoff nicht eben streng systematisch geordnet, und man wird auch vielleicht zweifelhaft sein, ob der mit einer dem bisherigen Chemieunterricht entsprechenden Bildung ausgestatteter Mediziner es immer leicht haben wird, dem Vortrage mit Verständnis zu folgen; so scheint insbesondere gerade der erste Vortrag in solcher Beziehung etwas zu hohe Anforderungen zu stellen.

Sachlich ist zu dem Inhalte des Buches nichts zu erinnern, und auch der Lehrer der allgemeinen Chemie wird es mit grossem Vorteile benutzen können, um seinen Vortrag mit Beispielen aus der Physiologie auszustatten und zu beleben.

W. O.

Das elektromagnetische Feld. Vorlesungen über die Maxwellsche Theorie von E. Cohn. XXIII + 577 S. Leipzig, S. Hirzel 1900. Preis M. 14.—; geb. M. 15.60.

Der Berichterstatter will nicht versäumen, wenn auch aus zufälligen Gründen etwas verspätet, auf das vorliegende ausgezeichnete Werk hinzuweisen, in welchem sich die wichtige Lehre von der elektromagnetischen Energie in musterhaft einfacher, klarer hypothesenfreier Gestalt dargelegt wird. In der That wüsste ich kein anderes Buch aus dem Gebiete der Physik zu nennen, in welchem das von J. R. Mayer aufgestellte, von Kirchhoff und insbesondere Mach so eindringlich vertretene Prinzip der möglichst reinen und voraussetzungslosen „Beschrei-

bung" mit solcher Sorgfalt und mit so viel Geschmack durchgeführt worden wäre. Gerade heute, wo in der Elektrik eine plötzliche Nachblüte der Atomistik, nicht ganz ohne Treibhauscharakter, angestrebt, ja nach vielen bereits erreicht ist, wirkt eine derartige Darstellung besonders wohlthuend und beruhigend. Dem Physikochemiker, der seine Kenntnisse in der angegebenen Richtung erweitern und sichern will, kann kein zuverlässigerer Führer empfohlen werden. *W. O.*

Neuere Kühlmaschinen, ihre Konstruktion, Wirkungsweise und industrielle Verwertung von H. Lorenz. Dritte durchgesehene und vermehrte Auflage. München und Berlin, R. Oldenbourg 1901. Preis geb. M. 10.—.

Da die früheren Auflagen dieses sehr nützlichen Buches in dieser Zeitschrift angezeigt worden sind, so kann sich der Berichterstatter darauf beschränken, das Erscheinen einer neuen Auflage nach recht kurzer Zeit zu registrieren und diese Thatsache als eine Bestätigung des früher abgegebenen günstigen Urteils aufzufassen.

Die vorliegende Ausgabe erscheint als der erste Band eines neuen Sammelunternehmens, einer von Prof. H. Lorenz herausgegebenen „Technischen Handbibliothek", welche den Zweck verfolgt, die Ergebnisse der Technik denen zugänglich zu machen, welche einer rationellen Belehrung über bestimmte Gebiete zum Zwecke der praktischen Verwendung bedürfen. Bei dem vielfachen Eingreifen der Maschinentechnik in den Betrieb eines heutigen wissenschaftlichen Laboratoriums ist es zu erwarten, dass in Zukunft sich wiederholt Gelegenheit finden wird, auf andere Bände dieser Sammlung hinzuweisen. *W. O.*

Die Herstellung von Farblacken von Jennison; deutsch von R. Rübencamp. 154 S. und 16 Farbmustertafeln. Dresden, Steinkopff & Springer 1901. Preis M. 16.—.

Es handelt sich um ein rein technisches Werk über die Herstellung von Farblacken mit Hilfe künstlicher Farbstoffe; die Ergebnisse der angegebenen Rezepte sind durch die Mitgabe zahlreicher Farbproben anschaulich gemacht und zeigen, welche glänzenden, wenn auch meist nur wenig lichtechten Erzeugnisse sich auf solchem Wege gewinnen lassen. Für den Physikochemiker ist das Buch von Interesse als Führer in ein Gebiet, wo seine Arbeit sich in weitestem Umfange bethätigen kann, denn von einer theoretischen Deutung der erfahrungsmässig gefundenen Methoden ist man offenbar noch sehr weit entfernt. In solcher Hinsicht sind auch die mitgeteilten genauen Rezepte und Arbeitsmethoden wertvoll, da sie die Inangriffnahme der wissenschaftlichen Arbeit erleichtern. *W. O.*

Physikalische Chemie für Anfänger von Ch. M. van Deventer. Mit einem Vorwort von J. H. van't Hoff. Zweite Auflage, besorgt von E. Cohen. 168 S. Leipzig, W. Engelmann; Amsterdam, S. L. van Looy 1901. Preis geb. M. 4.—.

Die erste Auflage dieses zweckmässigen kleinen Werkes ist bereits (**23**, 704) angezeigt worden. In der vorliegenden neuen Ausgabe sind die seinerzeit erhobenen Anstände im wesentlichen beseitigt, so dass das Büchlein für die erste Einführung wohl empfohlen werden kann. *W. O.*

Oeuvres scientifiques de Gustave Robin, réunies et publiées sous les auspices du ministère de l'instruction publique par Louis Raffy. Physique mathématique, 147 S. Thermodynamique générale, 265 S. Paris, Gauthier-Villars 1899 und 1901.

Die Herausgabe dieser hinterlassenen Schriften des früheren Professors der theoretischen Physik an der Faculté des sciences bedeutet für weitere Kreise etwas wie eine wissenschaftliche Überraschung. Denn von den Arbeiten dieses Mannes war bisher nur sehr wenig an die Öffentlichkeit gedrungen, während sie es doch in hohem Masse verdient hatten. Wir haben es hier mit einem der bisher recht seltenen Forscher zu thun, den es in erster Linie auf die erkenntnistheoretische und methodische Sicherung der Grundlagen ihrer Rechnungen und theoretischen Entwickelungen ankommt, und die sich als erstes und unverbrüchliches Gesetz bei aller Arbeit die Forderung auferlegen, nur mit messbaren und aufweisbaren Grössen zu arbeiten und keine Voraussetzung ungeprüft als „selbstverständlich" zuzulassen. Wie ernst unser Forscher es mit dieser Forderung genommen hat, geht aus einer gelegentlichen Bemerkung hervor, derzufolge er selbst bei Willard Gibbs in solcher Beziehung Beanstandung zu machen findet.

Während die vorliegenden beiden Bände einerseits Elektrostatik und Hydrodynamik (nebst einigen kleineren Bemerkungen über verschiedene Gegenstände) und andererseits allgemeine Thermodynamik behandeln, ist noch ein weiterer Band in Vorbereitung, welcher die von Robin gehaltenen Vorlesungen über physikalische Chemie enthalten soll. Man darf dem Erscheinen dieser Arbeit mit ganz besonderem Interesse entgegensehen, und der Berichterstatter behält sich eine eingehende Kennzeichnung derselben nach dem Erscheinen vor. *W. O.*

Outlines of Elektrochemistry by Harry C. Jones. New-York, The Electric Review Publishing Co. 1901.

Aus einer Reihe von Aufsätzen, die in der Electrical Review erschienen sind, hat der Verfasser ein kleines Werk zusammengestellt, das wesentlich den Zweck verfolgt, den praktischen Elektrotechniker in die neueren Theorien einzuführen. Man wird also weder wesentlich Neues in der Darstellung, noch Vollständigkeit des Inhalts zu erwarten haben; doch macht die litterarische Geschicklichkeit des Verfassers das Werkchen zu einem angenehm und nützlich zu lesenden. Merkwürdigerweise kommen die Namen Arrhenius, van't Hoff und Nernst im Index nicht vor, obwohl sie im Text an den zugehörigen Stellen genannt sind.

W. O.

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1900. Unter Mitwirkung von Elbs, Küster und Danneel herausgegeben von Nernst und Borchers. VII. Jahrgang, 596 S. Halle, W. Knapp 1901. Preis M. 24.—.

Von dem bekannten Jahresbericht liegt der siebente Jahrgang vor, an dessen erweitertem Umfange sich das stetige Wachsen der Elektrochemie in Wissenschaft und Praxis erkennen lässt. Besonderes ist über den vorliegenden Band nicht zu sagen. *W. O.*

A laboratory guide to the study of qualitative analysis by E. H. S. Bayley and H. P. Cady. 4. edition. Philadelphia, P. Blakistons, son & Co. 234 S. Preis 1 d. 25 c.

Der vorliegende Leitfaden der qualitativen Analyse ist ganz modern; er beginnt mit einer Beschreibung der Molekulargewichtsbestimmung gelöster Stoffe durch Dampfdruckverminderung, von wo aus mittels der Abweichungen der Elektrolyte in wässerigen Lösungen der Ionenbegriff gewonnen wird. Der Berichterstatter hat sich wiederholt dahin ausgesprochen, dass es zweckmässig ist, bei solchen Gelegenheiten den Ionenbegriff rein chemisch, auf Grund der unabhängigen Reaktionen der Ionen, zu entwickeln, und möchte es den Verfassern des vorliegenden Werkes nahe legen, die Angelegenheit einmal von dieser Seite in Erwägung zu ziehen.

Im übrigen stellt sich das Buch als ein sachgemäss und verständig geschriebenes Werk dar, welches sicher dazu beitragen wird, die moderne Weise, analytische Chemie zu lehren, in den amerikanischen Instituten auszubreiten und damit das öde „test-tubing", den grössten Fehler im chemischen Unterricht bei unseren angelsächsischen Vettern, verschwinden zu lassen. *W. O.*

Introduction to Physical Chemistry by J. Walker. M. 2. ed. London, Macmillan & Co. 1901.

Die erste Auflage dieses vortrefflichen Buches ist vor nicht langer Zeit angezeigt worden (**32**, 419); die baldige Notwendigkeit einer neuen Ausgabe ist ein sehr erfreuliches Zeichen für die Zunahme des Interesses und des Einflusses, den die allgemeine und physikalische Chemie auf den Unterricht der Chemie in den Ländern englischer Zunge gewonnen hat. Es wäre in dieser Beziehung besonders lehrreich, zu erfahren, wie sich der Verbrauch des Buches zwischen England und Amerika geteilt hat. Bei der in letzterem Lande reichlich und mannigfaltig erschienenen Litteratur über den gleichen Gegenstand darf angenommen werden, dass das vorliegende Werk auch in England einen erheblichen Absatz gefunden hat.

Die zweite Ausgabe unterscheidet sich von der ersten nur durch geringe Veränderungen und einige Zusätze. Ob die letzteren durchgängig als Bereicherungen aufzufassen sind, darf vielleicht bezweifelt werden. *W. O.*

Leçons sur les moteurs à gaz et à pétrole par L. Marchis L + 175 S. Paris, Gauthier-Villars 1901.

Das vorliegende Büchlein bildet einen Band der „Actualités scientifiques", eines Sammelwerkes von Monographien über bestimmte Gebiete der allgemeinen und angewandten Naturwissenschaften. Da der Gegenstand dem Interessenkreise der Zeitschr. ein wenig fern liegt, verbietet sich ein näheres Eingehen; so sei nur erwähnt, dass es sich nicht um eine populäre, sondern um eine bei aller Kürze und Einfachheit der Darstellung wissenschaftliche Behandlung des Themas handelt, die sich allerdings fast vollständig auf die Anwendung des ersten Hauptsatzes beschränkt. *W. O.*



Théorie analytique de la chaleur mise en harmonie avec la thermodynamique et avec la théorie mécanique de la lumière par J. Boussinesq. Tome I, Problèmes généraux. XXV + 329 S. Paris. Gauthier-Villars 1901.

Es darf billig Verwunderung erregen, dass die Theorie der Wärmeleitung, welche von Fourier in einer für alle Zeiten vorbildlichen Weise entwickelt worden ist, und welche seitdem als Muster und Vorlage für mehrere andere physikalische Theorien gedient hat, diese wichtigen Dienste hat leisten können, während sie doch auf Grund der Annahme eines materiellen Wärmestoffes entwickelt worden war. Sie hat diese ihre Grundlage weit überdauert und sich somit als ganz unabhängig von ihr erwiesen. Wie ist dies zu erklären?

Die Antwort liegt natürlich darin, dass die von Fourier thatsächlich benutzten Grundlagen, insbesondere die Annahme der Proportionalität zwischen Temperaturdifferenz und Wärmestrom, von jener vergänglichen Hypothese ganz unabhängig waren, da sie eine Zusammenfassung experimenteller Thatsachen (allerdings in vereinfachter und daher nicht allgemein richtiger Form) sind. Die Theorie, welche Fourier entwickelt hat, ist, allgemein gesprochen, die von der Bewegung der Energie unter dem Einflusse eines Intensitätsunterschiedes, und daher ist diese seine Theorie ohne irgend erhebliche Änderung anwendbar geblieben auf alle Fälle, die unter dies weite Schema fallen.

Immerhin ist es schon vom didaktischen Standpunkte aus wünschenswert, die Darstellung jener klassischen Theorie von den vergänglichen Bestandteilen zu befreien und sie in Übereinstimmung mit den gegenwärtig geltenden wissenschaftlichen Anschauungen zu bringen. Dies ist durch den berühmten Vertreter der mathematischen Physik am Collège de France in Paris in ausgezeichneter Weise geschehen, so dass ein Hinweis auf den Inhalt des vorliegenden ersten Teiles genügen wird. Es enthält nach einer allgemeinen Einleitung die folgenden Kapitel: Gegenstand der analytischen Theorie der Wärme; Notwendigkeit, sie auf Grund der Thatsache zu entwickeln, dass die Wärme nicht ein Stoff, sondern eine Energie ist. Anwendung des Energieprinzips auf einen festen Körper, der sich erwärmt oder abkühlt; dynamische Definition der fühlbaren, potentiellen und totalen Wärme und des Wärmeflusses. Von der Wärme, betrachtet als ein stetiger Schwingungszustand des Äthers in den interplanetaren Räumen. Fortpflanzung thermischer Schwingungen innerhalb der diathermanen Körper. Von der Wärmebewegung, welche in thermanen Körpern auftritt. Grad der Wärmebewegung, gemessen durch die hervorgebrachte Ausdehnung. Begriff der Temperatur. Wärmefluss; Reduktion auf einen einzigen Strom in Teilchen. Abhängigkeit des Wärmeflusses vom Temperaturgefälle und der Struktur des Körpers. Potential des Wärmeflusses. Andere Konstruktionen der Wärmeleitung; Anwendungen. Gleichungen für die Änderungen der Temperatur in einem beliebigen Körper. Vollständige Bestimmung des Temperaturablaufes. Die allgemeine Aufgabe der Erwärmung. Anwendung auf die Erde. Allgemeines Problem der Abkühlung. Verschiedene Anwendungen.

Vielleicht dürften sich auch in der vom Verf. gewählten Darstellung noch einige Bestandteile finden, welche durch die weitere Entwickelung der Wissenschaft künftig ausgeschieden werden; hoffentlich geschieht dies wieder in solcher Weise, dass der thatsächliche Inhalt der Arbeit dadurch keine wesentliche Störung erfährt. *W. O.*

Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrössen. V.

(Mitteilung
aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

Weitere Ausarbeitung der Siedemethode.

Von

Ernst Beckmann.

(Mit 8 Figuren im Text.)

Für die praktische Bedeutung der von mir ausgebildeten und in das chemische Laboratorium eingeführten Siedemethode zur Bestimmung von Molekulargewichten geben die Bemühungen auch von anderer Seite, die betreffenden Apparate zu modifizieren und zu verbessern, das erfreulichste Zeugnis ab. Ausser den in meinen früheren Abhandlungen[1]) bereits erwähnten Apparaten sind solche konstruiert worden von H. B. Hite[2]), Paul Fuchs[3]), W. Landsberger[4]), James Walker und John S. Lumsden[5]), S. L. Bigelow[6]), Harry C. Jones[7]), Herbert N. Mc. Coy[8]), A. Smits[9]) und C. N. Riiber[10]).

Zur Beurteilung des seither von mir benutzten Verfahrens möge das Folgende mitgeteilt werden.

Schon 1822 ist es Faraday[11]) seit langem bekannt, dass der aus Salzlösungen beim Sieden austretende Dampf nicht die Temperatur der Lösungen, sondern diejenige des siedenden Lösungsmittels zeigt. Im Moment des Austritts aus der Lösung muss natürlich der Dampf die erhöhte Temperatur derselben besitzen, aber der geringe Betrag der

[1]) Diese Zeitschr. **4,** 543 (1889); **6,** 472 (1890); **8,** 223 (1891); **15,** 656 (1894); **21,** 245 (1896).

[2]) Americ. Chem. Journ. **17,** 507 (1895).

[3]) Diese Zeitschr. **22,** 72 (1897).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **31,** 458 (1898). — Zeitschr. f. anorg. Chem. **17,** 422 (1898).

[5]) Journ. of the Chem. Society Trans. **73,** 502 (1898).

[6]) Americ. Chem. Journ. **22,** 280 (1899).

[7]) Diese Zeitschr. **31,** 114 (1899).

[8]) Americ. Chem. Journ. **23,** 353 (1900).

[9]) Verslagen koningl. Akad. van Wetensch. te Amsterdam **8,** 471 (Juni 1900).

[10]) Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 1060 (1901).

[11]) Ann. Chim. Phys. **20,** 320 (1822).



spezifischen Wärme im Verhältnis zur latenten Verdampfungswärme macht es so schwierig, diese Temperatur des Dampfes nach seinem Austritt aus der Lösung zu messen, dass ich gezwungen war, die Siedetemperatur der Lösungen unter Eintauchen des Thermometers in die Flüssigkeit zu ermitteln.

Man konnte nun zwei Wege einschlagen, den Siedepunkt zu bestimmen: einmal direktes Erhitzen des Siedegefässes und Beseitigung der zunächst stets eintretenden Überhitzung, sodann Einleiten des Dampfes des siedenden Lösungsmittels in die Lösung. In Bezug auf das letztere Verfahren sei bemerkt, dass Faraday[1]), nachdem er gehört hatte, dass in Frankreich schon früher ähnliche Beobachtungen gemacht seien, an Gay-Lussac die Thatsache mitteilte, dass Einleiten von Dampf eines siedenden Lösungsmittels die Temperatur einer Lösung bis zu dem höherliegenden Siedepunkt zu steigern vermöge. Gay-Lussac[2]) giebt dazu die richtige Erklärung und bemerkt, dass die Erscheinung schon von Desormes, Clément und Champy beobachtet, aber wegen ihrer Selbstverständlichkeit nicht publiziert worden sei.

Da sich nach dem ersteren Verfahren des direkten Heizens einfachere Apparate ergaben, und die Fehler thunlichst eingeschränkt werden konnten, habe ich dessen Ausbildung zunächst besonders ins Auge gefasst. Als Resultat der Laboratoriumsversuche hat sich die einfache Siedevorrichtung ergeben, welche bereits 1896[3]) beschrieben wurde und in Fig. 1 nochmals abgebildet ist.

Beschreibuug des Siedeapparats für direktes Heizen mit Luftmantel (oder Dampfmantel).

Das Siedegefäss besteht aus dem Rohr A von 25 mm Durchmesser und 20 cm Länge mit den seitlich angeschmolzenen Tuben t_1 zum Einfüllen der Substanz und t_2 zur Aufnahme eines Innenkühlers. Das obere Ende r des Siederohrs trägt das Thermometer. Das Siederohr A steht mit dem unteren Ende auf einem Ausschnitt einer Asbestpappe L, auf deren unterer Seite ein Drahtnetz D befestigt ist. Zum Schutz des Siederohrs gegen direkte Berührung mit dem Drahtnetz, bezw. der Flamme wird dessen Boden vermittelst Wasserglas mit etwas Asbestpapier beklebt. Die äussere Luft wird von diesem Gefäss durch den Luftmantel G (ein abgesprengtes Stück eines Lampencylinders) der warme Luftstrom vom oberen Teil des Apparates durch die Glimmer-

[1]) Ann. Chim. Phys. **20**, 320 (1822). [2]) a. a. O.

[3]) Diese Zeitschr. **21**, 246 (1896).



scheibe S abgehalten. Zur Vereinfachung kann man den Tubus t_1 auch weglassen (da der Kühler K leicht herauszunehmen ist) und durch den Tubus t_2 die Substanz einfüllen. Nachdem so viel Lösungsmittel in das Siederohr eingeführt ist, dass später, in der Hitze nach dem Eintragen von Füllmaterial, das Quecksilbergefäss des Thermometers davon bedeckt wird, erhitzt man zu so lebhaftem Sieden, dass reichliche Kondensation an dem Innenkühler K stattfindet. Nun wird die Überhitzung durch Eintragen der früher beschriebenen[1]) Platintetraeder beseitigt. Die ersten drei bis vier Tetraeder werden ein lebhaftes Aufsieden und starke Temperaturerniedrigung hervorbringen. Fügt man in rascher Folge weitere Tetraeder hinzu, so sieht man, dass die Temperatur sich bald nur noch um ein Geringes ändert, und wenn dieselbe auf Zusatz einiger neuer Tetraeder nicht mehr als $^1/_{100}$ Grad heruntergeht, so ist der richtige Siedepunkt erreicht. Das Thermometer wird, wenn nötig, in die Höhe gezogen, bis das untere Ende über dem Füllmaterial steht. Andrücken des Quecksilbergefässes an das Füllmittel oder an die Wandung ändert sichtlich den Stand empfindlicher Thermometer.

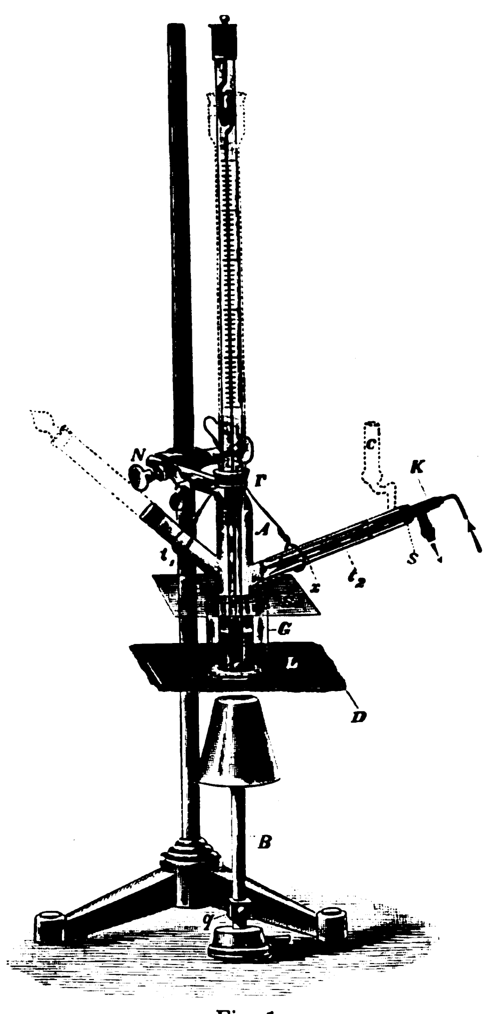


Fig. 1.
Siedeapparat für direktes Heizen, mit Luftmantel.
$^1/_6$ der wirklichen Grösse.

Die weiteren Operationen bestehen in einem Ablesen der Temperatur des Lösungsmittels unter ganz leichtem Anklopfen des Thermo-

[1]) Diese Zeitschr. 21, 247—248 (1896).

meters, Einführung der Substanz (gewöhnlich in Pastillenform) und Ablesen der Temperatur der Lösung. Sofort ist der Apparat zur Aufnahme einer neuen Substanzmenge fertig und liefert in kürzester Zeit eine Serie von Bestimmungen bei verschiedener Konzentration.

Fehler und Ergänzungen.

Wie Laboratoriumserfahrungen ergeben haben, ist ein besonderes Einarbeiten für diese Bestimmungen seitens der Praktikanten eines Laboratoriums weniger nötig als nach anderen Verfahren. Eigentlich sind es nur zwei Unachtsamkeiten gewesen, welche fehlerhafte Resultate veranlasst haben. Man hat dafür zu sorgen, dass das Siederohr dem Ausschnitt der Asbestpappe gut angepasst ist, damit nicht die Flammengase durch das Drahtnetz an dem Ausschnitt vorbei, direkt an den über dem Füllmaterial befindlichen Teil des Siederohrs gelangen. Selbstverständlich würde hierdurch die Wirkung der Platintetraeder zum Teil illusorisch gemacht werden. Um ganz sicher zu gehen, wird jetzt in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise der untere Teil des Siederohres mit

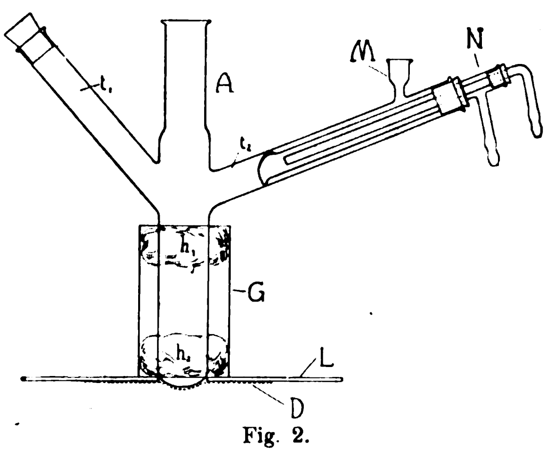


Fig. 2.
Siedeapparat für direktes Heizen mit Luftmantel.
$^1/_4$ der wirklichen Grösse.

etwas Glaswolle h_2 umgeben. Zur Erhaltung einer stagnierenden Luftsäule ist in der Figur auch der obere Teil des Luftmantels mit etwas Glaswolle h_1 abgedichtet. Dabei kann man die Glimmerplatte beibehalten oder auch weglassen. Will man von der Durchsichtigkeit des Apparates absehen, so kann auch der ganze Luftmantel mit Glaswolle gefüllt oder unter Weglassen desselben das Siederohr bis über die Tuben vermittelst Metalldraht in Glaswolle oder Asbest eingepackt werden.

Auf die zweite Fehlerquelle ist schon früher besonders aufmerksam gemacht worden[1]). Man hat zu vermeiden, dass vom Kühlrohr Tropfen direkt in das Siedegefäss zurückfallen. Dazu ist aber weiter nichts nötig, als dass das innere Kühlrohr am äusseren Tubus wie in Fig. 2 anliegt: denn dann muss von dem Schnabel des inneren Rohrs die Flüssigkeit kontinuierlich abfliessen. Das innere Kühlrohr wird jetzt stets im äusseren Tubus mit Kork oder Gummi befestigt oder auch zur völligen Sicherung seines Anliegens mit demselben zusammengeschmolzen. Für den Luftausgleich dient der Ansatz *M*, in dessen erweitertem Teil, vergl. Fig. 2, eventuell, bei hygroskopischen Substanzen, ein kleines Chlorcalciumrohr befestigt werden kann.

Für direktes Sieden lässt sich ein einfacherer Apparat wohl kaum konstruieren.

Das einzige, was man an demselben auszusetzen finden könnte, ist die Verwendung von teurem und jedesmal zu reinigendem Füllmaterial.

Um sich über die Wirkung des Füllmaterials jederzeit Rechenschaft geben zu können, mögen einige Bemerkungen über das Sieden einer Flüssigkeit zum Teil wiederholungsweise Platz finden.

In einem Siedegefäss mit glatten Wandungen tritt das Sieden immer erst ein, nachdem an der Heizfläche eine Überhitzung bis zu mehreren Graden stattgefunden hat. Die sich ablösenden grossen Dampfblasen durchsetzen die Flüssigkeit bisweilen mit so explosionsartiger Heftigkeit, dass es zum vollen Temperaturausgleich zwischen Dampf und Flüssigkeit nicht kommen kann. Bekanntlich wird solchem stossweisen Sieden vorgebeugt durch Hinzufügen fester von ihrer Oberfläche aus Luft entwickelnder Körper, den sogen. Siedeerleichterern. An den Stellen, wo Luftbläschen auftreten, bildet sich für die Dampfentwickelung eine Siedestelle aus, und je mehr solcher Siedestellen vorhanden sind, umsomehr muss das Sieden erleichtert, die Zahl der sich entwickelnden Dampfbläschen vermehrt, das Überhitzen vermieden und der Temperaturausgleich zwischen Dampf und Lösung beschleunigt werden. Verwendet man den Siedeerleichterer in grösserer Menge, so tritt zu der obigen Wirkung noch diejenige hinzu, dass die vom Boden des Siedegefässes sich entwickelnden Dampfbläschen das auf demselben aufgeschichtete Material passieren, dabei mit der Flüssigkeit in innige Berührung kommen und an diese überschüssige Wärme zur weiteren Verdampfung des Lösungsmittels abgeben.

Es mag daran erinnert werden, dass der Siedepunkt einer Flüssig-

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 247—248 (1896).

keit nicht durch ihre ganze Höhe der gleiche ist. Ausser durch den Atmosphärendruck wird der Siedepunkt durch die über der Siedestelle stehende Flüssigkeitsschicht verändert. Das Füllmaterial kann die Temperatur der Dämpfe nur so weit erniedrigen, bis dieselbe dem Siedepunkt der Flüssigkeit der obersten Schicht des Füllmaterials entspricht. Die aus diesem austretenden Dampfblasen werden auf dem Wege nach der Flüssigkeitsoberfläche weitere Abkühlung erfahren und erst bei Austritt aus der Flüssigkeit den wahren, dem Atmosphärendruck entsprechenden Siedepunkt aufweisen können. Auf das Thermometer kommen Flüssigkeitsschichten und Dampfbläschen von verschiedener Temperatur zur Einwirkung, die sich nur in dem Stand des Thermometers nicht als Schwankungen geltend machen, wenn für gleichmässiges Sieden gesorgt wird, oder durch die Dampfblasen eine kräftige Durchmischung der ganzen siedenden Flüssigkeit erfolgt. Durch Versuche kann man sehr leicht feststellen, dass in einer mangelhaft siedenden Flüssigkeit das Thermometer höher steht, als wenn dieselbe durch stärkere Erhitzung in lebhaftes Sieden versetzt wird.

Bei normalem Sieden wird das Thermometer seinen Stand nicht wesentlich ändern, wenn man sein Gefäss abwechselnd in die oberste Flüssigkeitsschicht oder den darüber stehenden Dampf bringt. Immerhin ist der normale Siedepunkt ein Grenzwert, welcher in keiner Flüssigkeitsschicht wirklich erreicht wird. An seine Stelle tritt hier der Mittelwert der nicht mehr wesentlich überhitzten aber lebhaft siedenden Schichten.

Die stetige intensive Durchmischung der Flüssigkeit ist auch noch aus einem anderen Grunde wichtig. Beim Sieden findet ein ständiges Fraktionieren statt. Die aus der Flüssigkeit austretenden Dämpfe werden stets den niedrigst siedenden Anteilen des Lösungsmittels entsprechen, und vom Kühler kommen diese Anteile mit niedrigem Siedepunkt in das Siedegefäss zurück. Nur intensives Sieden, welches das niedriger siedende Kondensationsprodukt sofort der ganzen Menge der Flüssigkeit wieder untermischt, schliesst eine Entmischung und im Gefolge derselben mögliche Temperaturschwankungen aus. Auf zu ängstlichem Vermeiden von zu lebhaftem Sieden aus Befürchtung vor Überhitzungen dürften manche Beobachtungen weniger befriedigend ausgefallen sein.

Wichtig ist aber, dass das Quecksilbergefäss in derselben Höhe der Flüssigkeit verbleibt. Herausziehen des Thermometers wird stets eine kleine Temperaturerniedrigung, tieferes Eintauchen eine Erhöhung bedingen. Um das Thermometer konstant in derselben Höhe, auch bei Vermehrung des Volums der Lösung durch Substanzzusatz, zu erhalten, ist früher das Siedegefäss in der Höhe des Flüssigkeitsniveaus ausge-



baucht worden[1]). Da aber der mögliche Fehler beim Extrapolieren der Werte auf grösste Verdünnung verschwindet, habe ich später cylindrische Siederohre verwendet.

Immer ist aber darauf geachtet worden, dass das Thermometer nach dem Ablesen des Siedepunktes des Lösungsmittels nicht aus seiner Lage gebracht und die Einführung der Substanz durch einen besonderen Tubus vorgenommen wird. Die Versuche, eine Erhöhung der Temperatur bei Vergrösserung der Flüssigkeitssäule durch Herausziehen des Thermometers zu kompensieren, haben zu ganz schwankenden Ergebnissen geführt. Die Meinung von A. Smits[2]), diese Fehlerquelle sei bisher noch nicht beachtet worden, trifft also nicht zu.

Obige Betrachtungen lassen ohne weiteres erkennen, dass man in der Wahl des Siedeerleichterers oder Füllmaterials in hohem Grade unbeschränkt ist. Für seine Wirksamkeit und Zweckmässigkeit sind massgebend: 1. ein genügend hohes spezifisches Gewicht[3]), um ein Aufwirbeln vom Boden der Flüssigkeit zu verhindern, 2. eine nicht zu kleine Oberfläche, damit sich genügend Luftbläschen und Siedestellen ausbilden können, 3. eine genügende Widerstandsfähigkeit gegen die damit in Berührung kommenden Flüssigkeiten, 4. die leicht zu bewerkstelligende Reinigung.

Allen diesen Anforderungen entspricht eng zusammengerolltes dünnes Platinblech von 0·015 — 0·3 mm Dicke, durch dessen Zerschneiden die erwähnten Tetraeder hergestellt sind, in ausgezeichneter Weise. Wegen des hohen spezifischen Gewichtes des Platins wird es nicht aufgewirbelt, zwischen den einzelnen Lagen sind grosse Mengen festhaftender Luft eingeschlossen, das Material ist in hohem Grade chemisch widerstandsfähig, und schliesslich lässt es sich durch Auswaschen und eventuell durch Glühen von allen anhaftenden Stoffen befreien. Das einzige, was gegen seine Verwendung (10 — 15 g) in Betracht kommt, ist der hohe Preis. In den allermeisten Fällen wird statt des Platins auch Silber Verwendung finden können, welches nur in der chemischen Widerstandsfähigkeit, sowie darin etwas gegen das Platin zurücksteht, dass es wegen seines niedrigeren Schmelzpunktes nicht so ungeniert geglüht werden kann. Man verwendet es als zusammengerolltes Blech, bezw. daraus abgeschnittene Tetraeder und beschränkt sich nach dem Auswaschen

---

[1] Diese Zeitschr. 4, 549 (1889).

[2]) a. a. O. S. 472. Während des Drucks dieser Mitteilung auch veröffentlicht: Diese Zeitschr. 39, 405 (1902).

[3]) Smits hat aus nicht angegebenem Grunde ein Füllmaterial von niedrigem spez. Gewicht bevorzugt (a. a. O.).

auf ein mässiges Erhitzen im Porzellantiegel. Bei der Anwendung von Platin und Silber ist man an obige Form keineswegs gebunden. Man kann auch beliebige Abfälle von Blech, Draht etc. verwenden; die erforderliche Menge und die Erreichung des Zweckes ergiebt sich bei der Hinzufügung des Materials zum lebhaft siedenden Lösungsmittel ohne weiteres daraus, dass ein weiterer Zusatz den Siedepunkt nicht erheblich mehr herabdrückt.

Nach obigen Darlegungen ist es selbstverständlich, dass jedes Eintragen von Füllmaterial bei gleichbleibender Lage des Thermometergefässes geringe Temperatursteigerungen infolge Erhöhung der Flüssigkeitssäule veranlasst. Man wird sich begnügen, wenn die Temperatur innerhalb eines $^1/_{100}{}^0$ konstant bleibt.

Da die Wirksamkeit des Füllmaterials nach Obigem zum Teil von der Anzahl der erzeugten Siedestellen abhängt, wird man während der Versuche thunlichst alles zu vermeiden haben, was der Erhaltung der Siedestellen nachteilig ist. So wird man die Flüssigkeit nicht aus dem Sieden kommen lassen[1]). Bei wiederholtem Anheizen des Lösungsmittels kann man nicht darauf rechnen, stets genau denselben Siedepunkt zu erhalten. Aus diesem Grunde ist auch die Lösung, ohne sonst irgend etwas zu ändern, durch Zugabe der zu untersuchenden Substanz hergestellt worden. Auch dabei sind Änderungen der Siedeverhältnisse nicht ausgeschlossen. Unter Hintansetzung aller früheren gewiss berechtigten Bedenken habe ich aber durch den Versuch die Brauchbarkeit solcher Siedepunktsbestimmungen für Ermittelung von Molekulargewichten dargethan.

An Platin bezw. Silber lässt sich in der folgenden Weise erheblich sparen: Man giebt zu der Flüssigkeit von den Metallen nur 1—2 g, um das Stossen beim Sieden durch das schwere Material, dessen Aufwirbeln nicht zu befürchten ist, zu vermeiden, und füllt nun ein anderes körniges Material hinzu, welches die weitere Temperaturregulierung bis zur erwähnten Konstanz besorgt. Als solches Füllmaterial habe ich Tariergranaten und Glaskügelchen empfohlen. Im hiesigen Laboratorium ist zumeist den Tariergranaten der Vorzug gegeben worden. Dieselben kommen gewöhnlich in Mengen von 10—15 g zur Verwendung.

Bei Lösungsmitteln, welche über 100° sieden, wird der Innenkühler mit warmem oder heissem Wasser gespeist bezw. entfernt.

Der oben beschriebene Apparat gestattet leicht einige kleine Abänderungen, die unter Umständen wünschenswert erscheinen können.

---

[1]) Die mit der kondensierten Flüssigkeit in das Siederohr zurückgelangende Luft vermag den früheren Zustand nicht wieder herzustellen.



Handelt es sich um die Verwendung von Substanzen, welche Korkverschlüsse angreifen, so lässt sich eine Berührung der Dämpfe mit denselben durch Verlängerung der Tuben t_1 und r in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise oder durch Anbringen von Schliffen nach Art der späteren Fig. 7 vorbeugen. Der Luftmantel G wird in den meisten Fällen den Einfluss äusserer Abkühlung in genügendem Masse beseitigen. Wie bei den Gefrierversuchen eine grosse Differenz der Temperatur des Kühlwassers und des Gefrierpunktes der Lösungen die Resultate ungünstig beeinflusst, so kann auch hier eine Erhitzung der Umgebung des Siedegefässes bis nahe zur Siedetemperatur des Lösungsmittels erwünscht sein. In diesem Falle lassen sich jederzeit die von mir früher

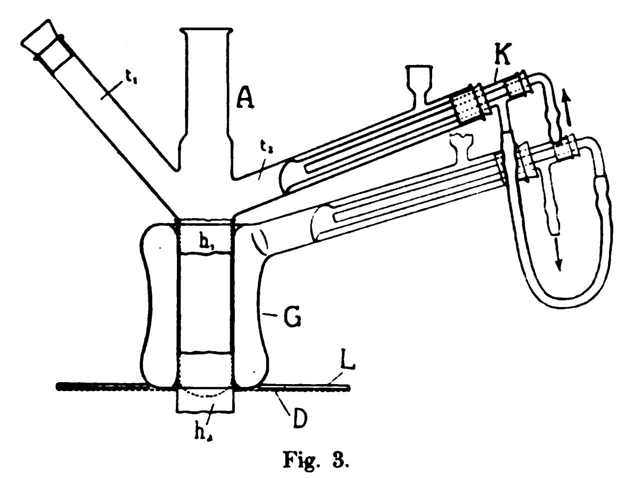


Fig. 3.
Siedeapparat für direktes Heizen mit Siedemantel aus Glas.
1/4 der wirklichen Grösse.

bereits beschriebenen[1]) jetzt dem kürzeren Siederohr angepassten Dampfmäntel aus Glas (Fig. 3) und Porzellan (Fig. 4) und eventuell auch aus Metall verwenden. Wie aus Fig. 3 ersichtlich wird, befestigt man das Siederohr in dem inneren Tubus des Dampfmantels vermittelst Wülsten, h_1 und h_2, von Asbestpapier, von denen der untere etwas hervorragt. Die ganze Vorrichtung wird in den Ausschnitt einer Asbestpappe L eingepasst und ruht auf einem Drahtnetz D, durch dessen mittleren Ausschnitt der untere Asbestwulst hervorragt. Zum Schutz des Glasmantels gegen das zu erhitzende Drahtnetz wird derselbe zunächst mit dünnem Asbestpapier bedeckt. Wie auch schon in den früheren Abhandlungen erwähnt ist, wird beim Erhitzen der Flüssigkeit im Dampf-

[1]) Diese Zeitschr. 8, 223 (1891); 15, 662 (1894).

mantel dem inneren Gefässe genügend Wärme zugeführt, um auch hier das Sieden zu veranlassen. Der vorstehende Asbestwulst soll sogar einen Teil der Wärme vom inneren Gefässe abhalten, er ermöglicht aber auch eine besondere Heizung des inneren Gefässes. Aus der Figur geht ohne weiteres hervor, dass der Kühler des Dampfmantels mit dem Wasser aus dem Kühler *K* des Siederohrs gespeist werden kann.

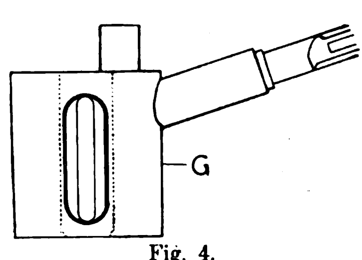


Fig. 4.
Siedemantel aus Porzellan.
1/4 der wirklichen Grösse.

Ich hebe nochmals hervor, dass die Verwendung eines Dampfmantels bei raschem Arbeiten fast immer entbehrlich ist. Selbst Bestimmungen in siedender Schwefelsäure, welche demnächst mitgeteilt werden sollen, haben sich ohne Dampfmantel bei Umwickelung des Apparats mit Glaswolle ausführen lassen.

Die von anderer Seite versuchten Verbesserungen haben zu mancherlei nicht notwendigen Komplikationen geführt. Werden Dampfmantel (P. Fuchs[1]) oder auch Dampfmantel und Siederohr (Smits[2]) aus Metall gefertigt, so ermöglicht dies wohl leichteres Anheizen, beschränkt aber die allgemeine Verwendbarkeit im chemischen Laboratorium. Auf den Ausgleich der Temperatur im Inneren der Siedeflüssigkeit, wo das Thermometer sich befindet, dürfte das Metall ohne wesentlichen Vorteil sein.

Jones[3]), sowie Smits und Mc. Coy[3]) suchen das Thermometer durch eine Scheidewand, bezw. Umhüllung mit Platin vor Strahlungen von aussen, vor direkter Berührung mit Dampfblasen oder vor der im Kühler kondensierten Flüssigkeit zu schützen. Bei richtiger Zusammensetzung des obigen Apparats und lebhaftem Sieden dürfte von diesen Fehlerquellen keine Gefahr drohen. Das von Smits[2]) angegebene, schon früher[4]) von mir benutzte Rückflussrohr, welches bis in die Siedeflüssigkeit taucht und den Dampf durch eine obere über der Flüssigkeit gelegene Öffnung dem Kühler zuführt, bedingt ebenso wie die Vorrichtung von Jones ein weiteres Siedegefäss und damit eine grössere Menge von Lösungsmittel und Substanz.

Hite[5]) hat über dem Füllmaterial des Siedegefässes eine Vorrichtung aus Glas angebracht, welche die Dampfblasen zwingt, rings um das Thermometer innerhalb eines Glasrohres in die Höhe zu steigen,

[1]) a. a. O. [2]) Eingangs, a. a. O. [3]) a. a. O.
[4]) Diese Zeitschr. 4, 543—544 (1889). [5]) a. a. O.



welches für dasselbe auch noch Schutz vor äusserer Strahlung bieten soll. Eine innige Durchmischung der Dampfblasen mit der Flüssigkeit, wie sie in obigem Apparat stattfindet, dürfte vorzuziehen sein.

Vom Füllmaterial glaubt Bigelow[1]) absehen zu dürfen, indem er in der zu erhitzenden Flüssigkeit ein Stück Platindraht elektrisch heizt und damit dieselbe zum Sieden bringt. Durch diese Vorrichtung dürfte ein richtiges Sieden aber kaum garantiert sein. Schon früher[2]) habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass man auch ohne Erreichung des richtigen Siedens konstante Temperaturen und annähernd richtige Molekulargewichtsbestimmungen erzielen kann, und zwar wenn im Siedeapparat die Siedeverhältnisse beim Lösungsmittel, bezw. der Lösung ziemlich die gleichen sind.

Hier mag noch auf eine Analogie zwischen Gefrier- und Siedeversuchen hingewiesen werden. Bei der Gefriermethode hat Raoult gefunden, dass die Bestimmung des Gefrierpunktes eines reinen Lösungsmittels nicht so sicher auszuführen ist, als diejenige einer Lösung. Beim Lösungsmittel bildet das ausgeschiedene Eis gröbere leichter zusammensinternde Partikeln, als bei der Lösung. Raoult hat deshalb vorgeschlagen, statt des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels denjenigen einer sehr verdünnten Lösung als Nullpunkt zu nehmen. Ähnliches dürfte auch für die Bestimmung von Siedepunkten gelten. Aus meinen zahlreichen früheren Versuchsresultaten geht zur Genüge hervor, dass die erste Bestimmung je einer Serie, d. h. diejenige, welche bei grösster Verdünnung ausgeführt ist, oft besonders grosse Abweichungen zeigt gegenüber den folgenden, welche sich zu einer gleichmässig an- und absteigenden Kurve vereinigen lassen. Dies dürfte zum grossen Teil darauf zurückzuführen sein, dass die Siedeverhältnisse von Lösungsmittel und Lösung nicht die gleichen sind. Die Dampfblasen des reinen Lösungsmittels sind vielfach ebenfalls gröber und für die Vermeidungen von Überhitzungen weniger geeignet, als diejenigen der später hergestellten Lösungen. Infolgedessen erscheinen die ersten Siedepunktserhöhungen zu klein, die Molekularwerte zu hoch. Um solchen Fehlern, welche von einer Veränderung der Siedeverhältnisse herrühren, thunlichst vorzubeugen, ist es unter Umständen, wo es sich um sehr genaue Bestimmungen handelt, zweckmässig, als Nullpunkt den Siedepunkt einer sehr verdünnten Lösung zu nehmen und bei der Berechnung der Werte, sowie dem Extrapolieren auf grösste Verdünnung die erste Konzentration unberücksichtigt zu lassen. Dieses Verfahren habe ich bereits vielfach befolgt. Dass

[1]) a. a. O. [2]) Diese Zeitschr. 21, 250 (1896).



die Abscheidung von fester Substanz oder von Dampf aus einer Lösung in grösserer Zerteilung stattfindet als beim Lösungsmittel, muss wohl in der Erschwerung beruhen, die diesen Abscheidungen in Lösungen begegnet. Sobald das kleinste Partikelchen Eis, feste Substanz oder Dampf entsteht, wird sich in seiner Umgebung die Konzentration erhöhen und seiner Vergrösserung entgegenstellen. Inzwischen wird durch Rühren, bezw. Siedebewegung die Krystallisation gestört oder das Dampfbläschen fortgeführt. Lebhafte Bewegung durch kräftigstes Rühren und energisches Sieden bis zur reichlichen Kondensation im Kühler unter Anwendung von genügend Siedeerleichterern, bezw. Füllmaterial dürften am ersten geeignet sein, die Fehler thunlichst zu reduzieren. Um einwandfreie Werte zu erhalten, sollte stets die normale Siedetemperatur angestrebt werden.

Beschreibung der bisherigen Siedeapparate für Heizen mit strömendem Dampf.

Schon bald nach der Veröffentlichung meiner auf direktes Heizen eingerichteten Apparate hat Sakurai[1]) über Versuche berichtet, welche

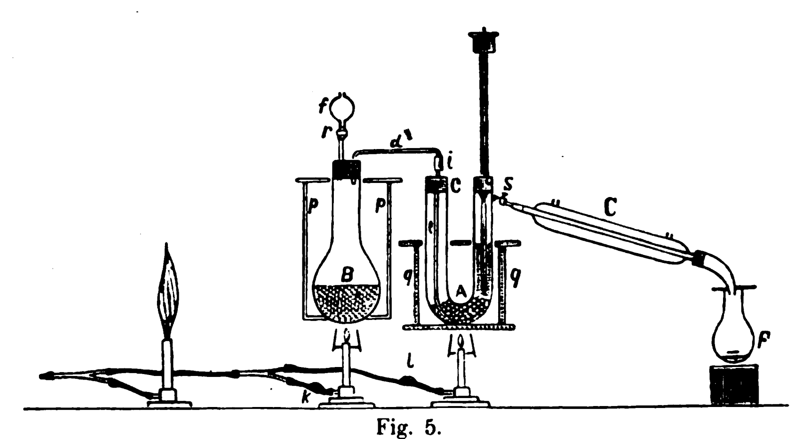


Fig. 5.
Siedeapparat für Heizen mit strömendem Dampf nach Sakurai.

dahin zielen, nach dem zweiten eingangs angegebenen Verfahren, durch indirektes Heizen mit strömendem Dampf des Lösungsmittels, genaue Siedepunktsbestimmungen auszuführen. Bei einer früheren Gelegenheit[2]) habe ich bereits den betreffenden Apparat beschrieben. Er besteht,

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 61, 994 (1892): „Modification of Beckmanns Boiling Point Method of Determining Molecular Weights of Substances in Solution."

[2]) Diese Zeitschr. 15, 659 (1894).

wie die nochmals beigefügte Figur 5 zeigt, aus dem Dampfentwickler *B*, dem *u*-förmigen Siederohr *A*, dem Kühler *C* und der Vorlage *F*. Das Sieden der Lösung wird wesentlich durch den aus dem Dampfentwickler kommenden strömenden Dampf bewirkt, und nur um das Volum im Siederohr einigermassen konstant zu halten, ist dieses mit etwas Füllmaterial versehen und mit einem kleinen Flämmchen nachgeheizt.

Zum Schutz gegen äussere Abkühlung steht das Siederohr in einem Luftmantel. Landsberger[1]) hat das *u*-Rohr des Sakuraischen Apparats durch ein Reagensrohr ersetzt und von einem Nachheizen abgesehen. Der Dampf tritt aus dem Rohr *c* (Fig. 6) durch die Flüssigkeit im Siederohr, entweicht durch die Öffnung *b*, umspült das Siederohr von aussen und entweicht durch *f* zum Kühler. Da Landsberger sich die Mühe genommen hat, die Vorzüge und Nachteile seines Verfahrens gegenüber dem meinigen zu besprechen, bin ich gezwungen, diese Beurteilung zu berücksichtigen. Den grössten Vorteil sieht Landsberger in der kurzen Dauer seiner Versuche. Wie nach diesem Verfahren Zeit gewonnen werden soll, ist mir allerdings nicht erfindlich. Die wesentlichen Arbeiten bestehen darin, dass 1. Lösungsmittel und Substanz gemessen, bezw. abgewogen werden, 2. die Flüssigkeit ins richtige Sieden gebracht wird, 3. das Thermometer Zeit zur Einstellung erhält und 4. die Temperaturablesung erfolgt. Führt man, wie gewöhnlich, zur Sicherung des richtigen Werts eine Serie von drei Bestimmungen aus, so ergiebt sich folgendes: 1. Die Abwägung der Substanz erfordert für beide Verfahren die gleiche Zeit; die Abwägung des Lösungsmittels geschieht bei meinem Verfahren für alle drei Bestimmungen nur einmal, bei Landsberger für jede Bestimmung besonders. 2. Das Anheizen grösserer Flüssigkeitsmengen ($^1/_4$ Liter) fällt bei meinem Versuche weg. Das Anheizen des Siederohrs und Eintragen des Siedeerleichterers, bezw. Füllmaterials beanspruchen nicht längere Zeit, als so schon aufzuwenden wäre, um eine genügende Durchwärmung des

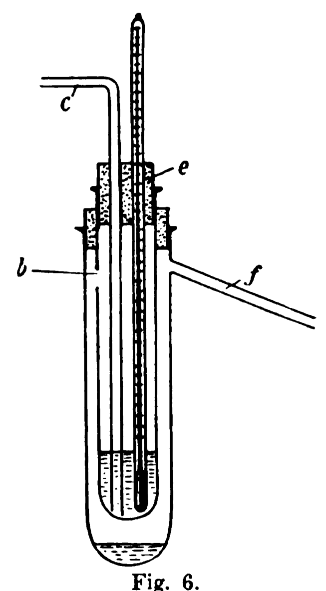


Fig. 6.
Siederohr mit Dampfmantel nach Landsberger.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 461 (1898).

Thermometers zu sichern. 3. Nach Landsberger ist für drei Bestimmungen der Siedepunkt des Lösungsmittels dreimal abzulesen, bei mir nur einmal. Ausserdem erfordert mein Apparat nur nach einer ganzen Serie Reinigung, bei Landsberger nach jeder einzelnen Bestimmung. 4. Wie lange Zeit man auf die erste Einstellung des Thermometers rechnen will, hängt davon ab, welche Genauigkeit man den Resultaten zu geben wünscht. Bei grossen Erhöhungen, welche die Landsbergerschen Belege durchschnittlich aufweisen, und bei Anwendung der von ihm empfohlenen $^1/_{20}$- und $^1/_{10}{}^0$-Thermometer wird man weniger ängstlich zu sein brauchen, als wenn Gesamterhöhungen von $^1/_{10}{}^0$ und weniger in Betracht kommen. Ich selbst habe vor zu ängstlichem Arbeiten gewarnt[1]) und geraten, sich stets den prozentualen Fehler zu vergegenwärtigen, welcher durch eine fehlerhafte Temperaturbestimmung bedingt wird, und Fehler von einigen Prozenten als belanglos zu betrachten. Davon hängt es auch ab, ob man besser ein genaueres oder weniger genaues Thermometer anwendet. Aus gleichen Rücksichten wird sich z. B. auch der Analytiker zu entscheiden haben, ob er zu seinen Wägungen eine genaue, Bruchteile eines mg angebende Wage verwenden will oder eine rasch arbeitende sogen. Apothekerwage.

Zunächst habe ich auch mit weniger genauen Thermometern gearbeitet, bin aber dann, als ich einsah, wie genau die Siedepunkte bezw. Gefrierpunkte zu bestimmen waren, und der Wunsch zu genaueren Messungen kleiner Temperaturänderungen vorlag, zu einer Verfeinerung der Thermometer gelangt. Wenn ich besonders das in $^1/_{100}{}^0$ geteilte Thermometer für die Siedeversuche empfehle, so geschieht dies mit Rücksicht darauf, dass das Instrument auch zu Gefrierversuchen verwendbar sein soll. Thermometer mit $^1/_{50}{}^0$-Teilung sind nur wenig billiger und werden bei der Ablesung im chemischen Praktikum als unbequem betrachtet. Übrigens sind auch meine Thermometer mit $^1/_{20}$- und $^1/_{10}{}^0$-Teilung zu geringerem Preise als die obigen erhältlich. Das Quecksilberreservegefäss an demselben verteuert das Instrument nicht erheblich. Der Preis richtet sich im wesentlichen nach der Güte des Thermometers als solchem. Zu der von Landsberger verwendeten Ware, von der ein Thermometersatz, bestehend aus fünf Thermometern mit $^1/_{20}{}^0$-Teilung und einem Thermometer mit $^1/_{10}{}^0$-Teilung nur 20 M kostet, kann ich nicht raten. Bei guter Ausführung würde sich der Preis auf etwa 72 M stellen, während mein Thermometer, welches alle Temperaturen beherrscht, selbst bei $^1/_{100}{}^0$-Teilung nur 30 M kostet. Offen-

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 250 (1896).

bar befindet sich Landsberger in einem Irrtum, wenn er glaubt, seine Versuche rascher als ich ausgeführt zu haben. Für jede Beobachtung sind von mir im Maximum 5 Minuten gerechnet worden, das macht für drei Beobachtungen 15 Minuten. Landsberger beobachtet je $3\frac{1}{2}$—$7\frac{1}{2}$ Minuten, von der beginnenden Kondensation ab, im Durchschnitt also $5\frac{1}{2}$ Minuten. Für das Anheizen des Lösungsmittels und des Thermometers habe ich, mit Rücksicht auf die völlige Durchwärmung des letzteren, 10—15 Minuten in Anrechnung gebracht, während bei Landsberger die Zeit erfordert wird, die man zur Erwärmung des Thermometers braucht, und dazu noch die Zeit, die das Anheizen von $\frac{1}{4}$ Liter Lösungsmittel verlangt. Gewöhnlich werden bei mir auf eine Temperatureinstellung jetzt 3 Minuten verwendet. Alle Einwendungen, welche gegen mein Verfahren wegen zu langer Dauer erhoben werden: Änderung des Barometerstandes, Veränderungen der Substanzen durch längeres Kochen, fallen dadurch von selbst weg. Dass der Apparat von Landsberger aus einfachen Laboratoriumshilfsmitteln zusammengestellt werden kann, gereicht ihm zum Vorteil, wenn auch das Ansetzen von ein oder zwei seitlichen Tuben an ein Probierrohr, wie bei meinem Apparat, keine erheblichen Mühen und Kosten verursachen dürfte. In der Handhabung aber ist der Apparat von Landsberger jedenfalls komplizierter und weniger bequem. Die starre Verbindung zwischen Siederohr und Dampfentwickler möchte man gern durch eine Gummiverbindung beweglicher machen, ist daran aber oft durch die Natur des Lösungsmittels gehindert. Bei einem bisweilen erwünschten Ersatz der Korkverschlüsse durch Glasverschlüsse geht die leichte Herstellbarkeit verloren. Kleine Änderungen der Zimmertemperatur und des Gasdrucks dürften für beide Apparate bei raschem Operieren ohne Belang sein.

Für den Chemiker bietet es offenbar einen grossen Nachteil, erhebliche Mengen des reinen Lösungsmittels aufwenden zu müssen, bei Landsberger für gewöhnlich $\frac{1}{4}$ Liter, mindestens aber 100—125 ccm. Weniger reine Lösungsmittel sind durch die Änderungen des Siedepunktes beim Fraktionieren bedenklich. Ein einmal gebrauchtes, mit der Substanz in Berührung gekommenes Lösungsmittel wird für spätere Versuche mit anderen Substanzen mit Vorsicht zu gebrauchen sein, denn in den meisten Fällen dürften Teile der Substanz sich mit dem Lösungsmittel verflüchtigt haben und dasselbe verunreinigen.

Da Landsberger betont hat, dass ich zu niedrige Werte für Harnstoff infolge langen Kochens gefunden habe, so möchte ich bemerken, dass mich seinerzeit mehr interessiert hat, den Zerfall desselben durch die Siede-

methode festzustellen, als durch Abkürzung des Versuchs das unzweifelhaft bekannte Molekulargewicht zu erreichen. Nebenbei sei mir gestattet, zu erwähnen, dass die von Landsberger[1]) van't Hoff zugeschriebene Formel für die Siedepunktskonstante $C = \frac{0.02\,T^2}{W}$, worin W die latente Verdampfungswärme bedeutet, von diesem selbst[2]) Arrhenius und mir zugeschrieben wird. Selbstverständlich steht dieselbe mit der von van't Hoff für die Gefrierpunktskonstante angegebenen analogen Formel $C = \frac{0.02\,T^2}{W}$, worin W die latente Schmelzwärme bedeutet, in sehr naher Beziehung.

J. Walker und J. S. Lumsden[3]) suchen in dem Apparat von Landsberger mehrere Bestimmungen hintereinander auszuführen, indem sie das Siedegefäss mit Teilung zum Ablesen des Volums versehen. Mc. Coy[4]) hat das Siedegefäss in dem Siedemantel befestigt. Weiterhin haben Mc. Coy und Smits[5]) einen besonderen Apparat für wässerige Lösungen konstruiert, bei welchem das Siederohr ebenfalls in den Siedemantel so eingehängt ist, dass der Dampf von demselben direkt zur Lösung gelangen kann. Endlich ist von C. N. Riiber[6]) der Versuch gemacht worden, den Apparat nach dem Rückflusssystem einzurichten.

Neuer Siedeapparat für Heizung mit strömendem Dampf.

Das von den vorgenannten Forschern angestrebte Ziel, durch Anwendung strömenden Dampfes genaue und bequeme Siedepunktsbestimmungen zu erzielen, dürfte in sehr einfacher Weise durch Modifizieren meines obigen Apparats mit Dampfmantel (Fig. 3) erreicht sein. In folgendem will ich zunächst eine Beschreibung des Apparats (Fig. 7 und 8) geben.

Das Siederohr besteht, entsprechend dem früheren Apparat, aus dem Glasrohr A mit dem seitlichen Tubus t_1 zum Einführen der Substanz und t_2 zur Aufnahme des Rückflussrohrs K. An das Siederohr ist der Siedemantel G angeschmolzen. Der entwickelte Dampf tritt

[1]) Neuerdings begeht A. Smits denselben Irrtum. Diese Zeitschr. **39**, 414 Anm. (1902).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 14—15 (1894).

[3]) Journ. Chem. Soc. Trans. **73**, 502 (1898).

[4]) Americ. Chem. Journ. **23**, 353 (1900).

[5]) Ernst Cohen, Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie; während des Drucks auch veröffentlicht von A. Smits, Diese Zeitschr. **39**, 415 (1902).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1060 (1901).

durch das aussen 7 mm weite, unten ausgefranste Dampfrohr *D* bis nahe auf den flachen Boden des Siederohrs und wird sich dort zum Teil kondensieren; der nicht kondensierte Dampf gelangt sodann in das Rückflussrohr *K* und erfährt am Kühler *N* völlige Verflüssigung. Die entstandene Flüssigkeit kann nun nach Belieben dem Siederohr oder dem Siedemantel zugeführt werden. In der Zeichnung (Fig. 8) findet ein direktes Rückfliessen in das Siederohr statt, in Fig. 7 ist durch

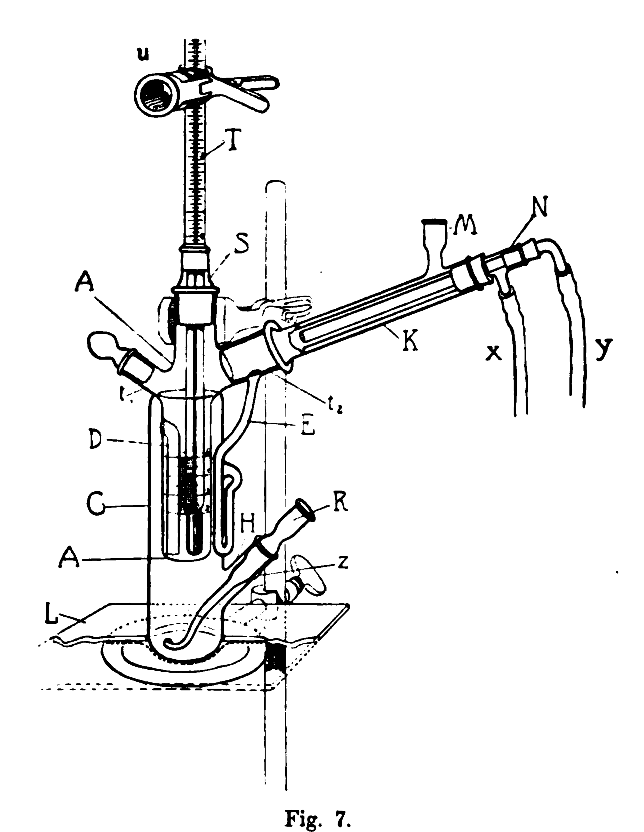


Fig. 7.

Neuer Siedeapparat für Heizen mit strömendem Dampf.

1/4 der wirklichen Grösse.

Drehung des Rückflussrohrs bewirkt, dass die Flüssigkeit durch eine Bohrung des Schliffs nach dem am Tubus angeschmolzenen Überlaufrohr *E* und von da zurück in den Siedemantel gelangt. Hierdurch hat man es ganz in der Hand, das Siederohr rasch mit Flüssigkeit zu füllen oder die Hauptmenge der Dämpfe den Weg zurück nach dem Siedemantel nehmen zu lassen. Das Siederohr ist zwischen 2 und 5 cm

Abstand vom Boden mit Millimeterteilung versehen. Zum Einfüllen von Flüssigkeit in den Siedemantel dient der seitliche Tubus *H*. Um ein unerwünschtes Zurücksteigen der Flüssigkeit aus dem Siederohr in den Siedemantel unmöglich zu machen, ist durch den Tubus *H* das Sicherheitsrohr *R* geführt, welches am unteren Ende aufgebogen ist, damit Dampfblasen nicht hineingelangen. Wird dasselbe aus der in der Figur 7 wiedergegebenen Lage um 180° gedreht, so tritt die äussere Luft durch eine Öffnung *s* des Tubus und eine eingedrückte Rinne am Schliff des Sicherheitsrohrs in den Siedemantel. Der so hergestellte Ausgleich des Drucks soll ein bequemeres und sicheres Ablesen am Siederohr ermöglichen. Bezüglich des Kühlers ist noch zu bemerken, dass dessen Kühlrohr *N* am unteren Ende mit einigen Glaswarzen versehen ist, um ein kontinuierliches Rückfliessen der Flüssigkeit herbeizuführen. Das Rückflussrohr *K* trägt einen seitlichen Tubus *M*, welcher den Ausgleich mit dem Atmosphärendruck bewirkt.

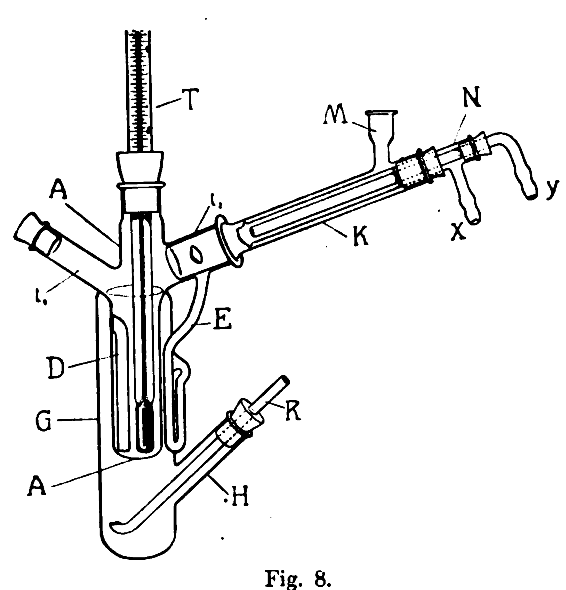


Fig. 8.
Siedeapparat für Heizen mit strömendem Dampf.
(Einfache Form. $^1/_4$ der wirklichen Grösse.)

Beim Arbeiten mit hygroskopischen Substanzen kann ein kleines Chlorcalciumrohr sowohl an *M* wie an *R* zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit befestigt werden. Um dem Thermometer stets dieselbe Stellung im Siederohr zu sichern, ist es (Fig. 7) in einem eingeschliffenen Hohlstöpfel *S* mit etwas Asbestpapier befestigt. Ein Aufstehen des Thermometers auf dem Boden oder ein seitliches Andrücken an Glasteile sind zu vermeiden, da bei empfindlichen Thermometern dadurch der Stand des Quecksilbers beeinflusst wird. Verschliesst man auch noch den Tubus t_1 mit einem Glasstöpsel (Fig. 7), so kommen Lösungsmittel und Dämpfe nur mit Glas in Berührung.

Wie die Zeichnung erkennen lässt, steht der Siedemantel in einem

Ausschnitt einer Asbestpappe L und ruht mit dem Boden auf einem darunter liegenden Drahtnetz. Zweckmässig schützt man denselben vor direkter Berührung mit Drahtnetz und Flamme durch Aufkleben von etwas Asbestpapier vermittelst Wasserglas. Auf das enge Anpassen der Asbestpappe ist besonders zu achten, um intensivere Erhitzung vom oberen Teil des Apparats abzuhalten, insbesondere um zu vermeiden, dass im Überlaufrohr E die Flüssigkeit ins Sieden kommt. Die ganze Vorrichtung ruht auf einem Stativring, während von einer Stativklammer der obere Teil des Siederohrs gefasst wird.

Will man nicht eine Serie von Bestimmungen einer Substanz bei verschiedenen Konzentrationen hintereinander erledigen, so wird die Skala auf dem Siederohr entbehrlich. Kommen nur Substanzen in Betracht, die Korke nicht angreifen, so können die Schliffe S, t_1 und H wegfallen (Fig. 8). Als Sicherheitsrohr genügt dann ein einfaches, im Stöpsel verschiebbares Glasröhrchen. Nach Erlangung einiger Übung wird es ganz entbehrt werden können; durch Verschliessen nach aussen lässt es sich jederzeit ausschalten. Schliesslich kann man auch vom Tubus t_1 ganz absehen, wenn man die Unbequemlichkeit nicht scheut, den Innenkühler N wegzunehmen und die Substanz durch das Rückflussrohr K in seiner Stellung von Fig. 8 einzuführen.

Ausführung des Versuchs.

Nachdem man sich überzeugt hat, dass der untere Teil des Apparats fest am Asbestausschnitt anliegt, wird durch den Tubus H, bezw. das Sicherheitsrohr R so viel Lösungsmittel eingefüllt, dass die Menge, 15—30 ccm, ausreichen wird, um auch nach dem Aufdestillieren in das Siederohr die untere Öffnung des Sicherheitsrohrs R zu verschliessen.

a. Regulierung des Quecksilbergehalts des Thermometers.

Dieselbe kann im Apparat selbst vorgenommen werden. Die Flüssigkeit wird durch einen geeigneten Brenner zum Sieden erhitzt, so dass die Dämpfe durch D in das Siederohr und weiterhin zum Kühler gelangen, von wo die kondensierte Flüssigkeit durch E in den Siedemantel zurückgeführt wird. (Stellung des Kühlers wie in Abbildung 7.) Nachdem sich im Siederohr so viel Flüssigkeit kondensiert hat, dass ungefähr das Quecksilbergefäss davon bedeckt ist, nimmt man die Regulierung des Quecksilbergehalts in gewöhnlicher Weise vor.

Die im Siederohr angesammelte Flüssigkeit lässt sich jederzeit wieder in den Siedemantel überführen, indem man das Rückflussrohr K so dreht, dass die Öffnung im Schliff auf die Wand trifft, und somit



t_2 von E abgeschlossen ist. (Stellung: Fig. 8.) Wird nun das Sicherheitsrohr R in der in der Zeichnung (Fig. 7) ersichtlichen Stellung mit dem Finger oder einem Stöpsel verschlossen, so tritt bei äusserer Abkühlung des Siedemantels durch Wegnehmen des Brenners und eventuell Aufblasen von Luft der gesamte Inhalt des Siederohrs A durch D nach dem Siedemantel G über. Hierdurch ist es ohne grossen Belang, wieviel Flüssigkeit während des Einstellens des Thermometers aufdestilliert.

Um bei der Drehung des Rückflussrohrs K ein Zusammenknicken der Kühlerschläuche zu vermeiden, werden unter Beibehaltung der Stellung des Rückflussrohrs, wie in Fig. 7, die Zu- und Abflussröhren (x, y) so weit nach rückwärts gedreht, dass eine Knickung der Schläuche noch nicht stattfindet. Beim Drehen des Rückflussrohrs in der Weise, dass die Öffnung auf die Vorderwand des Tubus t_2 trifft, Fig. 8, werden dann die Schläuche ebenfalls nicht geknickt.

b. Siedepunkt des Lösungsmittels.

Unter Annahme, dass das Siederohr A leer oder entleert ist, wird das Lösungsmittel hineindestilliert und, soweit es sich in diesem nicht verflüssigt, vom Kühler durch das Überlaufrohr E in den Siedemantel zurückgeführt. Je nach der Natur des Lösungsmittels dauert es verschieden lange Zeit, bis das Thermometergefäss mit Flüssigkeit bedeckt ist. Das Sieden soll so lebhaft sein, dass der Apparat bis zum Kühler ganz von Dämpfen erfüllt wird. Will man, wie z. B. bei Wasser, schneller zum Ziele gelangen, so lässt sich dieses sehr einfach durch eine Drehung des Rückflussrohrs K und damit verbundenes direktes Zurückleiten des im Kühler kondensierten Lösungsmittels in das Siederohr bewerkstelligen.

Soll eine Serie von Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt werden, und will man Ablesungsfehler thunlichst ausschliessen, so bestimmt man die Temperatur bei den verschiedenen in Betracht kommenden Flüssigkeitshöhen, ohne an der Stellung des Thermometers etwas zu ändern.

Um eine genaue Ablesung des Standes der Flüssigkeit zu erreichen, unterbricht man das Destillieren durch Entfernung des Brenners und dreht das Sicherheitsrohr R um 180°, so dass die Rinne des Hahnkükens bei H auf die Öffnung z im Tubus trifft und damit durch Zutritt der äusseren Luft der Atmosphärendruck hergestellt wird. Die auf dem Siedegefäss A angebrachte Millimeterteilung ist am besten durch eine Handlupe abzulesen.

Wie schon mehrfach erwähnt, geschieht die Ablesung des Thermo-

meters vermittelst kleiner verschiebbarer Lupe *u*, Fig. 7, unter ganz leichtem, gleichzeitigem Anklopfen.

Starke Erschütterungen des Thermometers bringen nur Nachteile. Wenn alle Ablesungen entweder bei ansteigendem oder bei zurückgehendem Quecksilberfaden gemacht werden, ist ein Anklopfen (bei einem guten Thermometer) überhaupt kaum nötig.

c. Bestimmung des Siedepunkts der Lösung.

Nachdem durch Zurückdrehen von *K* und *R*, sowie durch äusseres Abkühlen unter Daraufblasen von Luft bei gleichzeitigem Verschluss von *R* das Lösungsmittel in den Siedemantel zurückgeführt ist, bringt man durch den Tubus t_1 die Substanz, gewöhnlich in Pastillenform, in das Siederohr *A*. Darauf destilliert man, analog wie bei der Bestimmung des Siedepunkts des Lösungsmittels dieses zu der Substanz und macht eine Serie von Ablesungen in ungefähr denselben Höhen wie vorher bei der Siedepunktsbestimmung des Lösungsmittels. Die Ablesung ist genau wie beim Lösungsmittel vorzunehmen. Die Füllung des Siederohrs kann man auch hier beschleunigen durch direktes Zurückleiten der im Kühler kondensierten Flüssigkeit.

Die Temperatureinstellungen erfolgen sehr rasch. Sobald das Lösungsmittel bis auf die gewünschte Höhe im Siederohr gelangt ist, kann sofort abgelesen werden. Ängstlichkeit im Ablesen erhöht nur die Unsicherheit. Die Einstellung des Thermometers kann hier nur kurze Zeit konstant bleiben. Zunächst steigt dasselbe durch Wärmezufuhr auf den Siedepunkt des Lösungsmittels und darüber, entsprechend der durch Lösen von Substanz bewirkten Siedepunktserhöhung. Durch Hinzudestillieren von Lösungsmittel wird die Lösung verdünnter, und die Temperatur geht zurück. Wie lange Zeit das Thermometer zum Anwärmen erfordert, ergiebt sich gelegentlich der Siedepunktsbestimmung des Lösungsmittels. Ohne Berücksichtigung dieser Verhältnisse würden durch Beobachtung einer scheinbaren Konstanz, die eintreten müsste, wenn das Thermometer durch Anwärmen ebenso rasch steigt, wie durch Verdünnen der Lösung fällt, Fehler gemacht werden können. Eine Serie von drei Versuchen ist gewöhnlich innerhalb 5—15 Minuten erledigt.

d. Bestimmung der Konzentration.

Am einfachsten wird die Konzentration auf g Substanz in 100 ccm Lösung bezogen. Um bei beliebigem Thermometerstand zu erfahren, welchem Volum die abgelesenen Mengen entsprechen, lässt man, während

das Thermometer in derselben Stellung wie bei der Bestimmung belassen wird, bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Bürette Wasser oder eine beliebige Flüssigkeit durch den Tubus t_1 in das leere Siederohr A bis zu den früheren Ablesungen einfliessen. Die Ablesungen an der Bürette ergeben die in Anrechnung zu bringenden Kubikzentimeter. Als Siedepunktskonstanten werden in diesem Falle die von mir früher angegebenen[1]) benutzt, die durch Division der auf 100 g Lösungsmittel bezogenen Konstanten mit dem beim Siedepunkt bestimmten spez. Gewicht ermittelt sind.

Wird wiederholt der gleiche Apparat mit demselben Thermometer gebraucht, so genügt eine Ausmessung des Apparats für verschiedene Versuche. Wenn das Thermometer mittels Schliffstopfens S in den Apparat eingeführt ist, kann sich an seiner Stellung nichts ändern.

Ist die auf 100 ccm bezogene Konstante des Lösungsmittels nicht bekannt, wohl aber die auf 100 g Lösungsmittel bezogene, so lässt sich die Umrechnung leicht bewerkstelligen, indem man das im Siederohr erhitzte Lösungsmittel nach Ablesung des Flüssigkeitsstandes und Wegnahme des Thermometers vermittelst Pipette aufsaugt, in ein tariertes Kölbchen bringt und wägt. Das spez. Gewicht beim Siedepunkt des Lösungsmittels, welches sich durch Division von Gewicht durch Volum in dieser Weise sehr bequem ergiebt, wird zur Umrechnung verwendet. Man begeht auch keinen grossen Fehler, wenn statt des Lösungsmittels die am Schluss der Versuchsserie im Siederohr verbleibende verdünnteste Lösung zu vorstehender Bestimmung des spez. Gewichts benutzt wird.

Bei den in den nachfolgenden Versuchen verwendeten Lösungsmitteln sind die Konstanten für 100 ccm wie auch für 100 g Lösungsmittel angegeben.

Nach den bei früherer Gelegenheit[1]) gemachten Mitteilungen ist es nicht von grossem Belang, in welcher Weise man die Berechnungen ausführt, insbesondere nicht, wenn eine Serie von Bestimmungen vorliegt. Bei dem dadurch möglichen Extrapolieren auf grösste Verdünnung fallen Verschiedenheiten aus der Berechnungsart weg. Zur Ermittelung der genauen Siedepunktserhöhungen trägt man zweckmässig die beobachteten Siedetemperaturen des Lösungsmittels und den entsprechenden Flüssigkeitsstand auf der Ordinaten-, bezw. Abscissenaxe eines Koordinatensystems ab. Die zu ziehende Kurve ergiebt die Temperatursteigerungen für jeden Flüssigkeitsstand des Lösungsmittels,

[1]) Diese Zeitschr. 6, 464 u. 472 (1890).



welche für die Berechnung der Siedepunktserhöhungen der Lösung in Abzug zu bringen sind. Eine Berücksichtiguug dieser Korrektur erscheint umsomehr geboten, als gerade bei den verdünnteren Lösungen, welche nur geringere Siedepunktserhöhungen ergeben, der temperaturerhöhende Einfluss des Flüssigkeitsdrucks im erhöhten Masse, besonders bei spezifisch schweren Flüssigkeiten, zur Geltung kommt. Absichtlich ist an der Stellung, welche das Thermometergefäss einnimmt, nichts geändert, da sich, wie schon oben erwähnt, gezeigt hat, dass der Einfluss einer Erhöhung der Flüssigkeitsschicht sich durch entsprechendes Herausziehen des Thermometergefässes nicht sicher kompensieren lässt.

Die sichersten Resultate wird man stets erhalten, wenn das Sieden von Lösungsmittel und Lösung bei genau denselben Verhältnissen, derselben Flammenhöhe, gleicher Stellung des Brenners, gleicher Aussentemperatur, demselben Barometerdruck, Vermeidung von Luftzug u. s. w. ausgeführt wird. Zu grosse Ängstlichkeit ist aber auch hier nicht am Platze. Zwischen den beiden Bestimmungen wird man niemals längere Zeit die Arbeit unterbrechen. Auch alle Ablesungen sind stets in derselben Weise vorzunehmen.

Zur Vermeidung parallaktischer Fehler dient beim Thermometer die Verwendung der Schiebelupe. Beim Siederohr wird denselben durch die um das Gefäss herumgeführten Zentimeterstriche vorgebeugt.

Wie man aus nachstehenden Versuchen ersieht, lässt sich der Apparat für Lösungsmittel vom verschiedensten Siedepunkt und Charakter benutzen. Bei Körpern, die über 100° sieden, wird zweckmässig der Kühler *N* mit warmem Wasser gespeist oder fortgenommen. Um bei höher siedenden Substanzen, wie Phenol und Anilin, die Kondensation zu verringern, umwickelt man den oberen Teil des Apparats mit Asbest oder Glaswolle und heizt mit einem Intensivbrenner.

Die folgenden Versuche sind mit denselben Lösungsmitteln und Substanzen ausgeführt, welche früher[1]) zur Prüfung des Siedeapparats mit Dampfmantel gedient haben. Bei Teil I der Versuche wurde, wie in obiger Vorschrift angegeben, nur einmal Substanz in den Apparat gebracht und das Lösungsmittel bis zu verschiedenen Flüssigkeitshöhen hinzudestilliert. Teil II der Versuche ist so ausgeführt, dass nach jeder Ablesung neue Substanz hinzugegeben wurde, so dass der folgende Wert einer höheren Konzentration, wie die vorhergehende, entspricht und stets wie in den Versuchen beim früheren direkt geheizten Apparat die Beobachtungen bei ansteigendem Thermometer gemacht wurden.

[1]) Diese Zeitschr. 8, 226 (1891).

I. Teil.

ccm Lösung	g Substanz	Beob. Temperatur-erhöhung	g Substanz in 100 ccm Lösung	Gefundenes Molekulargewicht
		Lösungsmittel: Äthyläther.		
		Molekulare Erhöhung für 100 ccm = 30·3°.		
		Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$ = 110.		
9·0	0·2212	0·670	2·45	110·8
10·5	0·2212	0·565	2·10	112·6
11·5	0·2212	0·510	1·91	113·4
		Lösungsmittel: Chloroform.		
		Molekulare Erhöhung für 100 ccm = 26·0°.		
		Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5$ = 210.		
8·0	0·2972	0·455	3·71	212·0
9·2	0·2972	0·395	3·23	212·6
10·2	0·2972	0·360	2·91	210·1
		Lösungsmittel: Äthylalkohol.		
		Molekulare Erhöhung für 100 ccm = 15·6°.		
		Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$ = 110.		
8·0	0·2898	0·510	3·62	110·7
10·1	0·2898	0·400	2·87	111·9
11·2	0·2898	0·360	2·59	112·2
		Lösungsmittel: Benzol.		
		Molekulare Erhöhung für 100 ccm = 32·0°.		
		Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5$ = 210.		
10·1	0·2826	0·422	2·79	211·5
12·4	0·2826	0·345	2·27	210·5
14·7	0·2826	0·290	1·92	211·8
		Lösungsmittel: Wasser.		
		Molekulare Erhöhung für 100 ccm = 5·4°.		
		Borsäure, $B(OH)_3$ = 62.		
7·9	0·4342	0·480	5·49	61·7
8·9	0·4342	0·424	4·85	61·7
10·7	0·4342	0·350	4·05	62·4
		Lösungsmittel: Phenol.		
		Molekulare Erhöhung für 100 ccm = 32·2°.		
		Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5$ = 210.		
8·0	0·2550	0·485	3·18	211·1
10·7	0·2550	0·360	2·38	212·9
12·4	0·2550	0·315	2·05	209·5
		Lösungsmittel: Anilin.		
		Molekulare Erhöhung für 100 ccm = 36·0°.		
		Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$ = 169.		
9·2	0·3300	0·76	3·58	169·4
11·0	0·3300	0·64	3·00	168·7
13·2	0·3300	0·53	2·50	169·8

II. Teil.

Lösungsmittel: Äthyläther.

Molekulare Erhöhung für 100 g = 21·1°.

Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$ = 110.

g Lösungsmittel	g Substanz	Beob. Temperaturerhöhung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Molekulargewicht
4·92	0·0826	0·32	1·68	110·7
5·48	0·1828	0·61	3·33	115·0
5·80	0·2524	0·785	4·35	116·8

Lösungsmittel: Chloroform.

Molekulare Erhöhung für 100 g = 36·6°.

Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5$ = 210.

g Lösungsmittel	g Substanz	Beob. Temperaturerhöhung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Molekulargewicht
10·48	0·1290	0·215	1·23	209·3
10·33	0·2720	0·450	2·63	213·9
11·52	0·3810	0·570	3·30	211·7

Lösungsmittel: Äthylalkohol.

Molekulare Erhöhung für 100 g = 11·5°.

Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$ = 110.

g Lösungsmittel	g Substanz	Beob. Temperaturerhöhung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Molekulargewicht
6·50	0·1298	0·207	1·99	110·5
7·11	0·2523	0·360	3·54	113·0
8·10	0·4093	0·530	5·05	109·5

Lösungsmittel: Benzol.

Molekulare Erhöhung für 100 g = 26·1°.

Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5$ = 210.

g Lösungsmittel	g Substanz	Beob. Temperaturerhöhung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Molekulargewicht
6·80	0·1156	0·210	1·7	211
8·40	0·2266	0·320	2·7	220
10·30	0·3212	0·375	3·1	215

Lösungsmittel: Wasser.

Molekulare Erhöhung für 100 g = 5·2°.

Borsäure, $B(OH)_3$ = 62.

g Lösungsmittel	g Substanz	Beob. Temperaturerhöhung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Molekulargewicht
8·15	0·2052	0·21	2·51	62·1
9·24	0·3326	0·28	3·59	66·6
10·60	0·5964	0·45	5·62	64·9

Lösungsmittel: Phenol.

Molekulare Erhöhung für 100 g = 30·4°.

Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5$ = 210.

g Lösungsmittel	g Substanz	Beob. Temperaturerhöhung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Molekulargewicht
7·98	0·1244	0·225	1·55	209·4
9·18	0·2544	0·390	2·77	215·8
10·99	0·3136	0·410	2·85	211·3

Lösungsmittel: Anilin.

Molekulare Erhöhung für 100 g = 32·2°.

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$ = 169.

g Lösungsmittel	g Substanz	Beob. Temperaturerhöhung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Molekulargewicht
6·95	0·1532	0·415	2·20	170·6
9·34	0·3699	0·735	3·95	172·8
11·80	0·5383	0·850	4·56	172·7

Hierdurch wird ermöglicht, dass die Bestimmungen der verdünnteren Lösungen zuerst gemacht und von Einflüssen aus Änderungen des Barometerstandes und des Volums am meisten frei gehalten werden.

Siedeerleichterer kamen weder im Siederohr, noch im Siedemantel zur Verwendung; auch wurde davon abgesehen, den Dampf aus kleinen Öffnungen des Einleitungsrohrs in die Flüssigkeit eintreten zu lassen. Das Quecksilbergefäss des Thermometers ist auch nicht vor Berührung mit Dampfblasen irgendwie geschützt worden[1]). Trotz der Hintansetzung dieser bisher von anderer Seite beobachteten Vorsichtsmassregeln sind, wie man S. 24—25 sehen wird, befriedigende Resultate erhalten worden.

Bemerkungen zum neuen Apparat.

Über den zu vorstehenden Versuchen benutzten Apparat mag zu seiner Empfehlung noch folgendes bemerkt werden: Der Apparat besteht (von einigen Schliffen abgesehen) aus einem Stück und ist in der Handhabung bequem. Das vielleicht als zerbrechlich erscheinende, übrigens 6 mm weite, starke Überlaufrohr (Fig. 7, *E*) ist durch die auf derselben Seite befindlichen Tuben gesichert. Eine zunächst zum Schutze angewandte Korkunterlage ist später als überflüssig wieder weggelassen worden. Für das Dampfeinleitungsrohr *D* besteht ebenfalls keinerlei Gefahr; es ist stark im Glas, 7 mm weit und verträgt beim Einsetzen des Thermometers auch unsanftere Berührungen. Den Dampf vom Boden aus durch ein Rohr in das Siedegefäss einzuführen[2]), hat den Nachteil, dass das Thermometer eines besonderen Schutzes vor dem Dampfstrom bedarf und das Dampfrohr durch eingeworfene Substanz sowie durch das Thermometer verstopft werden kann. Ausserdem wird in das Dampfrohr gelangende schwerlösliche Substanz dem Lösungsprozess leicht entzogen.

Durch Anwendung der Rückflusskühlung ist die Menge der angewandten Lösungsmittel äusserst gering. Der Weg des Dampfes zum Siederohr ist so kurz, dass bequem auch hochsiedende Lösungsmittel verwendet werden können.

Besonders angenehm ist die Möglichkeit, das aufdestillierte Lösungsmittel nach Belieben in das Siederohr oder den Siedemantel zurückzuführen. Wegen der Kürze des Weges, welchen der Dampf bis zum Kühler zurückzulegen hat, wird die Volumvermehrung im Siederohr auf das geringste Mass beschränkt. Die nicht ganz auszuschliessende äussere

[1]) Will man vom Quecksilbergefäss des Thermometers den strömenden Dampf abhalten, so wird das Ende des Dampfrohrs *D* (Fig. 7) nur an der dem Thermometer abgewandten Seite ausgefranst.

[2]) A. Smits, Diese Zeitschr. **39**, 415 (1902).



Abkühlung veranlasst stets eine geringe Kondensation in den oberen Teilen des Siederohrs. Infolgedessen können die Bestimmungen auch mit Lösungsmitteln von geringer Verdampfungswärme ohne Schwierigkeit ausgeführt werden. Tritt eine Volumvermehrung nicht ein oder sogar eine Volumverminderung, wie bisweilen angegeben worden ist, so deutet dies auf Überhitzung durch Strahlung von aussen.

Da es möglich ist, nach dem Aufdestillieren das Lösungsmittel aus dem Siederohr ohne jeden Verlust in den Dampfmantel zurückzuführen und sodann genau dieselben Anteile zur Herstellung der Lösung nochmals aufzudestillieren, kann man die Bestimmung der Siedepunkte für Lösungsmittel und Lösung in genau derselben Weise vornehmen. Dadurch wird die grösstmögliche Sicherheit gewährleistet und z. B. ein Fraktionieren bei nicht ganz einheitlichem Lösungsmittel unschädlich gemacht. Einer weitgehenden Fraktionierung wird auch durch das geringe Volum des Dampfraumes bis zum Kühler vorgebeugt.

Vergleichung der Siedeapparate für direktes Heizen und Heizen mit strömendem Dampf.

Nachdem Apparate sowohl für direktes Heizen, wie für Heizen mit strömendem Dampf beschrieben sind, welche im chemischen Laboratorium Verwendung finden können, wird es nicht unerwünscht sein, die Apparate der beiden Systeme miteinander verglichen zu sehen.

Der Apparat für direktes Heizen ist einfacher, erfordert aber die Anwendung von Siedeerleichterern, bezw. Füllmaterial. Ein Vorteil besteht darin, dass nur ein bestimmtes Flüssigkeitsvolum in Betracht kommt, und die Konzentration der Lösungen während des Ablesens der Temperatur sich nicht ändert. Die geringe Menge Dampf, welche sich im Apparat befindet, ist unerheblich und kommt als Fehler für die Beurteilung der Konzentration überhaupt nicht in Betracht, wenn die Konstante unter denselben Bedingungen bestimmt worden ist, oder ein Extrapolieren auf grösste Verdünnung stattfindet. Für jede Bestimmung einer Serie ist Substanz abzuwägen, dagegen ist das Lösungsmittel für alle Bestimmungen nur einmal zu messen. An Lösungsmittel genügen 5—10 ccm. Von der Brauchbarkeit der Apparate für direktes Heizen zeugt am besten, dass mit Hilfe derselben von mir die gesamten grundlegenden Werte für die Siedemethode geschaffen worden sind, und dieselben durch die späteren Bearbeiter nur haben bestätigt werden können.

Der Apparat für Heizen mit strömendem Dampf ist komplizierter, lässt aber dafür von der Anwendung eines Siedeerleichterers, bezw.

Füllmaterials absehen und gestattet auch ein wiederholtes Anheizen. In geringem Masse wird auch der in das Siederohr eintretende Dampf überhitzt sein können, insbesondere wenn der Austritt aus kleinen Öffnungen erfolgt; bei obigem Apparat ist das Dampfrohr deshalb weit gewählt. Andererseits kommt in Betracht, dass der Dampf eine niedrigere Temperatur als die Lösung haben kann. Die Temperatur ist von der Intensität des Heizens nicht unabhängig und muss auf die Gleichmässigkeit der Dampfentwickelung geachtet werden.

Lebhafte Durchmischung macht hier, ebenso wie bei der Methode des direkten Heizens die Resultate zuverlässiger. Luftzug wird man sowohl bei den Methoden des indirekten wie direkten Heizens nach Thunlichkeit zu vermeiden haben.

Das Volum ist beim Heizen mit strömendem Dampf nicht konstant und damit auch der Thermometerstand veränderlich.

Dadurch erfordern die Ablesungen etwas mehr Umsicht und büssen an Übersichtlichkeit ein. Einflüsse des Barometerstandes oder von chemischen Zersetzungen, welche im Siedeapparat stattfinden, treten nicht so unmittelbar in Erscheinung, wie bei vorstehendem Apparat, und können nur nachträglich aus Abweichungen in den Molekularwerten gefolgert werden.

Die Ansprüche an Geschicklichkeit sind übrigens auch bei diesem Apparat nicht allzu gross.

Für eine Serie von Bestimmungen braucht nur einmal Substanz abgewogen zu werden, dagegen sind gewöhnlich drei Volumablesungen für eine Serie erforderlich.

An Lösungsmittel genügen 15—30 ccm.

Die Zeit, welche für einzelne Molekulargewichtsbestimmungen oder eine Serie derselben gebraucht wird, dürfte für beide Methoden ziemlich die gleiche sein.

Bei der Befürchtung von Zersetzungen innerhalb der Lösung könnte das Heizen mit strömendem Dampf angezeigter erscheinen, weil dabei jede stärkere Erhitzung der Wand des Siederohrs und eine Berührung mit möglicherweise dissociierendem Füllmaterial vermieden wird. Die Beobachtung eines solchen Falles liegt aber noch nicht vor.

Bei der Ausbildung der Apparate habe ich mich der wertvollen Unterstützung meines Privatassistenten Herrn Dr. Gruschwitz zu erfreuen gehabt. Von demselben sind auch die obigen Bestimmungen ausgeführt worden.

Leipzig, Dezember 1901.

Die beschriebenen Apparate sind durch den Mechaniker des Laboratoriums für angewandte Chemie, Leipzig, Brüderstrasse 34, zu beziehen und werden weiterhin geliefert von den Leipziger Firmen O. Pressler, Brüderstrasse 39; F. O. R. Goetze, Härtelstrasse 4; Franz Hugershoff, Karolinenstrasse 13; sowie von der Firma C. Richter, Berlin N., Johannisstrasse 14/15.

Die obigen Beschreibungen und Abbildungen der Apparate dürften leicht beurteilen lassen, ob diese in zweckentsprechender Form geliefert werden. Bei dem Apparat für Heizen mit strömendem Dampf ist besonders darauf zu achten, dass der Schliff des Rückflussrohrs gut schliesst und eine genügend weite seitliche Abtropföffnung besitzt. Der obere Tubus des Siederohrs muss so weit nach dem Kühler zu liegen, dass das Thermometer weder das Dampfeinleitungsrohr, noch die äussere Wand berührt.

Die elektromotorische Kraft der Chlorknallgaskette.

Von

Erich Müller.

(Mit 1 Figur im Text.)

In der zweiten Auflage seiner theoretischen Chemie giebt Nernst für die Zersetzungsspannung der normalen Salzsäure den Wert 1·31 Volt. Mit der gleichen Zahl wird in den verschiedensten Abhandlungen gerechnet, und sie gilt auch als die E. K. der Chlorknallgaskette[1]) in normaler Salzsäure.

So sagt Wohlwill[2]): „Die Zersetzungsspannung einer normalen Salzsäure ebenso wie die E. K. der Gaskette $H \mid Cl$ in normaler Salzsäurelösung hat den Wert 1·31 Volt."

In der neuesten Auflage von Nernsts theoretischer Chemie findet sich für die Zersetzungsspannung der normalen Salzsäure ein anderer Wert, nämlich 1·417 Volt, der mif dem früheren um über 0·1 Volt differiert, und Wilsmore[3]) giebt diese Zahl für das elektrolytische Potential des Chlors bei normaler Cl'-Konzentration. Er hat diesen Wert unter Berücksichtigung der Dissociation der Salzsäure aus dem von Smale[4]) zu 1·429 angegebenen berechnet.

In der angeführten Arbeit von Smale findet sich nun allerdings diese Zahl, aber Smale selbst giebt in einer später erschienenen Berichtigung[5]) folgende Tabelle für die Chlorknallgaskette bei Anwendung verschieden konzentrierter Salzsäurelösungen.

Konzentration der Säure	E. K. der Chlorknallgaskette
normal	1·360 Volt
0·1- „	1·472
0·01 - „	1·547
0·001- „	1·621

In dieser Berichtigung steht also ein um 0·06 niedrigerer Wert als in der ersten Abhandlung. Gleichzeitig findet sich ebenda folgende An-

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 55 (1898) — Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 539.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 56.
[3]) Diese Zeitschr. **35**, 317 (1900).
[4]) Diese Zeitschr. **14**, 577 (1894).
[5]) Diese Zeitschr. **16**, 564 (1895).



merkung: „Der Wert der E. K. der *H* | 1·0-norm. *HCl* | *Cl* Gaskette ist durch einen Druckfehler zu hoch angegeben. Als Mittelwert habe ich 1·341 Volt gefunden.“

Man ist hier wieder im Zweifel, welche Zahl man als richtig ansehen soll, da sich nicht ersehen lässt, welche Zahl durch den Druckfehler entstellt ist.

In seiner ersten Abhandlung giebt Smale noch die von Beetz und Peirce gefundenen E. K. der Chlorknallgaskette, welche in eine Reihe mit der von ihm gefundenen gestellt eine gute Übereinstimmung zeigen.

Smale	*Beetz*[1]	*Peirce*[2]
1429	1·42	1·50

Diese Übereinstimmung ist aber eine nur zufällige, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man die verschiedenen Bedingungen in Betracht zieht, unter denen diese Zahlen gefunden wurden.

Smale benutzt nämlich normale Salzsäure, Beetz dagegen verdünnte Schwefelsäure, ohne genauere Angabe der Konzentration, und Peirce schliesslich giebt an: „Die *HCl*-Lösung bestand aus 1 Teil *HCl* und 100 Teilen Wasser.“

Diese mit so verschiedenen Elektrolyten gefundenen Werte sind aber, wie wir heute wissen, nicht direkt miteinander vergleichbar.

Neueren Datums ist eine Messung der E. K. der Chlorknallgaskette von Akunoff, der als Elektrolyten dreifach normale Salzsäure in gesättigter Chlorkaliumlösung benutzte. Doch lässt sich hier kein sicherer Schluss auf die Konzentration der *H*- und *Cl*-Ionen, ziehen, nur so viel lässt sich ersehen, dass der von ihm für 18° gefundene Wert von 1·3567 Volt zu hoch ist, wenn man den von Smale als durchschnittlichen Wert von 1·34 Volt als richtig ansieht. Auch verschiedene andere Messungen lassen sich schwer verwerten[3]).

Jedenfalls steht nach alledem fest, dass über den Wert der Chlorknallgaskette einige Unsicherheit herrscht.

Darauf hat neuerdings auch Haber[4]) hingewiesen, und meine Bemühungen, die Vorgänge bei der Chloralkalielektrolyse zu deuten, veranlassten, mich, eigene Messungen in dieser Beziehung anzustellen, deren Ergebnisse ich hier mitteilen möchte.

---

[1]) Pogg. Ann. **77**, 493 (1849).

[2]) Wied. Ann. **8**, 98 (1879).

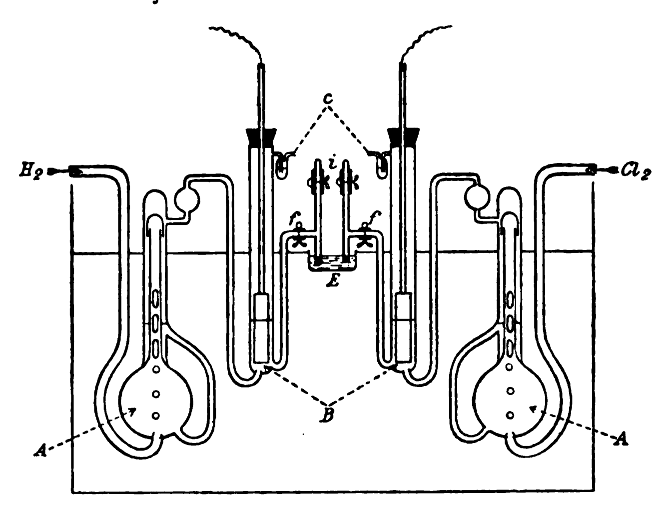
[3]) R. Luther, Diese Zeitschr. **30**, 628 (1899). — Sullivan, Diese Zeitschr. **28**, 538 (1899). — Dolezalek, Diese Zeitschr. **26**, 321 (1898).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 1043.

Messungen der elekromotorischen Kraft der Chlorknallgaskette.

Apparat und Messmethode.

Der Apparat, den ich zu meinen Messungen verwandte, und welcher in der Figur wiedergegeben ist, ist dem von Wilsmore benutzten nachgebildet. Nur vermied ich, wo angängig, Gummiverbindungen, indem sämtliche Teile einer jeden Gaselektrode miteinander verschmolzen waren.



Die Waschflaschen A, A, die Elektrodenräume B, B und die Gasverschlüsse C, C waren stets mit der gleichen Säure gefüllt. Die Verbindung zwischen den Flüssigkeiten in B, B geschah durch das Schälchen E, in dem sich ebenfalls dieselbe Säure befand. Durch Saugen bei i konnte, wenn bei f, f die Quetschhähne geöffnet wurden, der Elektrolyt von B nach E gebracht werden.

In B, B befanden sich die Elektroden, gleich grosse Platinbleche, die an einen Platindraht geschweisst waren. Letzterer war in Glas eingeschmolzen, so dass die Elektroden mit Hilfe eines Gummistopfens dicht in B eingeführt werden konnten.

Der ganze Apparat stand in einem Ostwaldschen Thermostaten, dessen Temperatur durch einen energischen Rührer auf 25° konstant gehalten werden konnte.

Das Chlor, welches aus Bichromat und Salzsäure hergestellt wurde, wurde in einer ausserhalb des Thermostaten befindlichen Waschflasche mit der jeweils verwandten Säure gewaschen und gelangte, nachdem es die Richardsonsche Waschflasche A passiert hatte, in den Raum B, an ein glattes Platinblech, das sich halb in der Säure, halb in dem darüber befindlichen Raum befand. Von da strömte es durch das Verschluss-

gläschen *C* auf den Boden eines mit Koks und Kalk gefüllten Glascylinders und wurde so unschädlich gemacht.

Der Wasserstoff wurde aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und gelangte, nachdem er ausserhalb des Thermostaten mit Permanganatlösung gewaschen war, in der gleichen Weise nach Passieren der anderen Richardsonschen Waschflasche in den zweiten Elektrodenraum und dann durch den Gasverschluss in die Atmosphäre. Die Elektrode bestand hier aus einem platinierten Platinblech, welches nach den Angaben von Wilsmore hergestellt und gereinigt war und wie üblich nur zur einen Hälfte in die Flüssigkeit tauchte.

Die Gase wurden beständig in langsamem Strome durch den Apparat geleitet.

Die Messung der E. K. geschah nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument. Zur Kompensation diente ein Akkumulator, dessen E. K. vor jeder Messung mit einem Westonelement bestimmt wurde.

Um eine Diffusion des Chlors nach der Wasserstoffelektrode zu vermeiden, wurden im Anfang die Messungen bei geschlossenen Quetschhähnen *f*, *f* ausgeführt. Zufolge des grossen Widerstandes traten jedoch trotz sorgfältiger Isolierung besonders bei den verdünnten Säuren Unregelmässigkeiten auf, ausserdem verhinderten die trägen Ausschläge des Elektrometers genauere Messungen. Deshalb habe ich dann, dem Beispiele Wilsmores folgend, die in *E* eintauchenden Rohrenden der Verbindungsheber mit Fliesspapier fest verstopft und vor einer jeden Messung die Quetschhähne geöffnet.

Messresultate.

1. H_2 | $^1/_1$-norm. HCl | Cl_2:

Zeit nach Beginn des Chloreinleitens in Stunden	E. K.
4	1·3613
6	1·3624
20	1·3659
24	1·3660
27	1·3660
30	1·3663
48	1·3660

2. H_2 | $^1/_{10}$-norm. HCl | Cl_2:

Zeit nach Beginn des Chloreinleitens in Stunden	E. K.
15	1·4849
16	1·4848
18	1·4849
19	1·4849
22	1·4850

3. H_2 | $^1/_{100}$-norm. HCl | Cl_2:

Zeit nach Beginn des Chloreinleitens in Stunden	E. K.
17	1·5668
21	1·5571
22	1·5549
23	1·5528
39	1·5469
41	1·5460

4. H_2 | $^1/_{1000}$-norm. HCl | Cl_2:

Zeit nach Beginn des Chloreinleitens in Stunden	E. K.
1	1·6048
2	1·6151
5	1·6190
7	1·6234
24	1·6001
48	1·5808
50	1·5829
51	1·5872
52	1·5895
54	1·5916
55	1·5889

Für die folgenden Rechnungen sind die nachstehenden Werte genommen:

Tabelle 1.

$^1/_1$ -norm. HCl	1·3660
$^1/_{10}$ „ „	1·4849
$^1/_{100}$ „ „	1·5460
$^1/_{1000}$ „ „	1·5868

letzterer Wert aus den letzten sechs Messungen als Mittel.

Die E.K. der Kette: H_2 | norm. HCl | Cl_2 wurde gefunden zu 1·3660 Volt bei 25°.

In norm. HCl ist die Konzentration der H- und Cl-Ionen 0·78-norm. Die E.K. für die Konzentration $^1/_1$-norm. findet man nach:

$$E_c = E_0 - (0{\cdot}0002\, T) \log C, \tag{1}$$

wenn E_c die E.K. bei der Konzentration C, E_0 diejenige bei der Konzentration 1 bedeutet.

Im vorliegenden Falle ist:

$$1{\cdot}366 = E_0 - 0{\cdot}0596 \log 0{\cdot}78,$$
$$E_0 = 1{\cdot}366 - 0{\cdot}0064.$$

0·0064 ist zweimal abzuziehen, da sich bei Veränderung der Konzentration der Salzsäure H- und Cl-Ionen gleichmässig in ihrer Konzentration verändern, und man erhält für die E.K. der Chlorknallgaskette

bei normaler *H*- und *Cl*-Ionenkonzentration 1·3532 Volt bei 25°, welches gleichzeitig das elektrolytische Potential des Chlors im Sinne Wilsmores[1]) vorstellt.

Unter Zugrundelegung dieser Zahl berechnet sich die E. K.:

$$H_2 \mid {}^1/_{10}\text{-norm. } HCl \mid Cl_2,$$

nach: $$E_{1/10} = 1{\cdot}3532 - 2{\cdot}00596 \log 0{\cdot}091,$$

zu: $$1{\cdot}4771 \text{ Volt},$$

die E. K.: $$H_2 \mid {}^1/_{100}\text{-norm. } HCl \mid Cl_2,$$

nach: $$E^1/_{00} = 1{\cdot}3532 - 2.0{\cdot}0599 \log 0{\cdot}0066,$$

zu: $$1{\cdot}5937 \text{ Volt},$$

und die E. K.: $$H_2 \mid {}^1/_{1000}\text{-norm. } HCl \mid Cl_2,$$

nach: $$E_{1/1000} = 1{\cdot}3532 - 2.0{\cdot}0596 \log 0{\cdot}00098,$$

zu: $$1{\cdot}7118 \text{ Volt}.$$

Eine Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Werte ergiebt:

Tabelle 2.

Konzentration der Säure	gef.	ber.	Differenz
norm.	1·3660		
$^1/_{10}$- „	1·4849	1·4771	0·0078
$^1/_{100}$- „	1·5460	1·5937	0·0477
$^1/_{1000}$- „	1·5868	1·7118	0·1250

Zwischen den gefundenen und berechneten Werten bestehen, wie man sieht, nicht geringe Differenzen. Schon Smale führt dieselben auf eine Einwirkung des Chlors auf das Wasser zurück. Welcher Art diese Einwirkung ist, darüber geben die Arbeiten von Jakowkin[2]) Aufschluss. Sie erfolgt nach der Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^\cdot + Cl' + HClO. \qquad (2)$$

Die durch diese Chlorhydrolyse entstehenden Chlorionen werden zwar, wenn man Chlor statt in Wasser in Salzsäurelösungen einleitet, geringer an Zahl sein, aber unter allen Umständen die ursprünglich vorhandene Chlorionenkonzentration erhöhen, und zwar um so mehr, je verdünntere Salzsäure zur Verwendung gelangt. Daher muss man bei der Berechnung der E. K. einer Chlorknallgaskette, mit verdünnter Salzsäure als Elektrolyt, für die Chlorionenkonzentration an der Chlorelektrode einen anderen Wert einsetzen als den, der sich ohne Berücksichtigung der Chlorhydrolyse aus der elektrischen Leitfähigkeit der verwendeten Salzsäure berechnet.

[1]) loc. cit.

[2]) Diese Zeitschr. 29, 613 (1899).

Wie gross die in Rechnung zu bringende Cl'-Konzentration ist, lässt sich aus der von Jakowkin gefundenen Konstanten der Chlorhydrolyse berechnen.

Für 25° fand er dieselbe zu 448.

Ist in Millimolen:

A die Konzentration des Gesamtchlors,
c diejenige des unhydrolysierten Chlors, so ist
$A-c$ diejenige der H- und Cl-Ionen und die der $HClO$, welche durch die Hydrolyse entstehen.

Für die Reaktion:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HClO$$

gilt nach dem Massenwirkungsgesetz, da H_2O konstant ist:

$$\frac{\text{Konz. } H^{\cdot} \times \text{Konz. } Cl' \times \text{Kon. } HClO}{\text{Konz. } Cl_2} = \text{konst.} \tag{3}$$

für reines Wasser also:

$$\frac{(A-c)^3}{c} = \text{konstant,} \tag{4}$$

und für Salzsäure:

$$\frac{(A-c).(A-c+H^{\cdot})^2}{c} = \text{konstant.} \tag{5}$$

In dieser Gleichung ist nur K und $H^{\cdot}$, die Konzentration der H-Ionen in der verwendeten Salzsäure, bekannt. Die gesuchte Grösse $(A-c)$ lässt sich berechnen, wenn man A kennt.

Die Bestimmung des letzteren für 25° und mit Chlor gesättigte Lösungen geschah in folgender Weise.

Durch drei gewöhnliche Waschflaschen, die untereinander durch Gummischläuche verbunden, und sämtlich mit der gleichen Säure gefüllt waren, wurde während 48 Stunden ein langsamer Chlorstrom geleitet. Alle drei Flaschen befanden sich im Thermostaten bei 25°. Die Analysenprobe wurde der mittleren Flasche entnommen, indem zunächst die sie mit den anderen Flaschen verbindenden Schläuche mit Quetschhähnen verschlossen und die anderen Flaschen entfernt wurden. Jetzt wurde an der Stelle, wo zuvor das Chlor eingetreten war, ein rechtwinklig gebogenes, an einem Ende zu feiner Spitze ausgezogenes Rohr angesetzt und an der anderen Stelle, wo zuvor das Chlor austrat, hineingeblasen. Öffnete man dabei die Quetschhähne, so trat die mit Chlor gesättigte Lösung an der Spitze aus. Die ersten Anteile wurden unbenutzt ausfliessen gelassen und dann eine gewisse Menge in ein mit konzentrierter Jodkaliumlösung zu $^1/_4$ gefülltes, zuvor gewogenes Wäge-

gläschen übergetrieben, welches man sofort danach durch einen eingeschliffenen Deckel schliessen konnte. Dann wurde abermals gewogen und mit $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat titriert.

Es wurden so für die angegebenen Lösungen als Mitel von mindestens zwei Bestimmungen für A in Millimolen Cl_2 in Liter gefunden:

Tabelle 3.

	A
$^1/_1$- norm. HCl	60·70
$^1/_{10}$- „ „	62·80
$^1/_{100}$- „ „	83·74
$^1/_{1000}$- „ „	90·13

Das spezifische Gewicht der Lösungen wurde gleich 1 angenommen.

Bezeichnet man in obiger Gleichung (5) die gesuchte Grösse $A - c$ mit x, so ergiebt sich für $c = A - x$, und Gleichung (5) lautet:

$$K(A - x) = x(x + H^{\cdot})^2,$$

oder:

$$x^3 + (2H^{\cdot})x^2 + (H^{\cdot 2} + K)x - KA = 0, \tag{6}$$

wenn man unter $H^{\cdot}$ die Anzahl Millimole im Liter versteht. Dann ergiebt sich x als die Zahl der durch die Hydrolyse neugebildeten Millimole $H^{\cdot}$, resp. Cl', resp. $HClO$.

Aus der Gleichung (6) berechnet sich x:

für $^1/_{10}$- norm. HCl zu	3·028
„ $^1/_{100}$- „ „ „	23·88
„ $^1/_{1000}$- „ „ „	29·5

Für normale Salzsäure ist x so klein, dass die durch die Chlorhydrolyse neu entstehenden Cl-Ionen die schon vorhandene Konzentration derselben nicht wesentlich ändert. Man kann daher in dem Ausdruck für die E.K. der Kette H_2 | norm. HCl | Cl_2:

$$E = RT\ln\frac{C_{H_2}}{C_H} + RT\ln\frac{C_{Cl_2}}{C_{Cl'}}, \tag{7}$$

$$C_{H^{\cdot}} = C_{Cl^{\cdot}} = 780 \text{ Millimole}$$

setzen. Dagegen steigt durch die Hydrolyse die Cl'-, resp. $H^{\cdot}$-Konzentration:

Tabelle 4.

in $^1/_{10}$- norm. HCl	von 91·0	auf 94·028	Millimole
„ $^1/_{100}$- „ „	„ 9·6	„ 33·48	„
„ $^1/_{1000}$- „ „	„ 0·98	„ 30·48	„

Im letzteren Falle erhöht sich also der ursprüngliche Gehalt an H- und Cl-Ionen durch die Chlorhydrolyse um ca. das 30-fache.

Die E.K. der Chlorknallgaskette in verdünnter Salzsäure ist daher

nicht durch den einfachen Ausdruck (7) gegeben, denn bei einer solchen Kette, z. B. in $^1/_{100}$-norm. HCl, haben wir es nicht mit einer Kette:

$$H_2 \mid 9{\cdot}6\,H^{\cdot} - 9{\cdot}6\,Cl' \mid Cl_2$$

zu thun, sondern mit einer:

$$H_2 \mid 9{\cdot}6\,H^{\cdot} - (9{\cdot}6 + x)\,Cl' \mid Cl_2,$$

wo $(9{\cdot}6 + x) = 33{\cdot}48$ ist.

Durch die Erhöhung der HCl-Konzentration um die Chlorelektrode entsteht hier ausserdem eine Flüssigkeitskette an der Berührungsstelle der die Wasserstoff- und Chlorelektrode umspülenden Lösungen, die der an den Elektroden sitzenden E. K. entgegengerichtet ist.

Bezeichnet man allgemein die Konzentration der H- und Cl-Ionen an der Wasserstoffelektrode mit $C_{H^{\cdot}}$, die an der Chlorelektrode mit $C_{H^{\cdot}x}$, so erhält man als Ausdruck für die E. K. der Chlorknallgaskette (da $C_{H^{\cdot}} = C_{Cl'}$ ist):

$$E_2 = RT \ln \frac{C_{H_2}}{C_{H^{\cdot}}} + RT \ln \frac{C_{Cl_2}}{C_{H^{\cdot}x}} - \frac{u - v}{u + v} RT \ln \frac{C_{H\,x}}{C_{H^{\cdot}}}. \tag{8}$$

Fände keine Hydrolyse statt, so würde sich ergeben:

$$E_1 = RT \ln \frac{C_{H_2}}{C_{H^{\cdot}}} + RT \ln \frac{Cl_2}{C_{H^{\cdot}}}. \tag{9}$$

Subtrahieren wir (8) von (9), so ergiebt sich:

$$E_1 - E_2 = RT\left[\ln \frac{C_{Cl_2}}{C_{H^{\cdot}}} - \ln \frac{C_{Cl_2}}{C_{H\,x}} + \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{C_{H\,x}}{C_{H^{\cdot}}}\right]; \tag{10}$$

durch Umformung wird:

$$E_1 - E_2 = RT \frac{2u}{u + v} \ln \frac{C_{H^{\cdot}x}}{C_{H^{\cdot}}} = \frac{0{\cdot}0596 \,.\, 2 \,.\, 325}{395 \,.\, 2} \cdot \log \frac{C_{H^{\cdot}x}}{C_{H^{\cdot}}}\text{[1]}.$$

So berechnet sich aus (10):

Tabelle 5.

für $^1/_{10}$ -norm. HCl, wo	$C_{H_x^{\cdot}}$ 94·028	und	$c_{H^{\cdot}}$ 91·0	$E_1 - E_2$	= 0·00139
„ $^1/_{100}$- „ „	„ „ 33·49	„	„ 9·6	„	= 0·05317
„ $^1/_{1000}$- „ „	„ „ 30·49	„	„ 0·98	„	= 0·14632.

oder die E. K. der Chlorknallgasketten:

Tabelle 6.

				Differenz
$^1/_{10}$ -n. HCl wo	E_1 = 1·4771 Volt	E_2 = 1·4757	während gef. wurde 1·4849	— 0·0092
$^1/_{100}$- „ „ „	= 1·5937 „	„ = 1·5406	„ „ „ 1·5460	+ 0·0054
$^1/_{1000}$- „ „ „	= 1·7118 „	„ = 1·5655	„ „ „ 1·5868	+ 0·0213

[1]) Die Werte von u und v sind entnommen dem Lehrbuch von **Lüpke** 3. Aufl. S. 62. Die Dissociation der Salzsäure ist diejenige, welche **Wilsmore** (l. c.) angiebt.

Wenn auch die Tabelle 6 zeigt, dass unter Berücksichtigung der Chlorhydrolyse die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Werten ganz erheblich kleiner werden, als sie die Tabelle 2 aufweist, wo die Hydrolyse ausser Acht gelassen wurde, so ist doch die Übereinstimmung keine glänzende zu nennen.

Die Berechnungen sind jedoch einmal unter der Voraussetzung angestellt, dass 0·78 der Dissociationsgrad, resp. die Konzentration der Cl'-Ionen in norm. HCl ist, was nicht ganz sicher scheint, und weiter ist es nicht ausgeschlossen, dass die Trichlorionen in norm. Salzsäure die Gesamtchlorionenkonzentration erhöhen. Es ist immerhin merkwürdig, was auch aus Smales ersten Messungen hervorgeht, dass die E.K. der H_2 | $^1/_{10}$-norm. HCl | Cl_2-Kette einen höheren Wert aufweist, als man unter Berücksichtigung der Dissociation der Säuren berechnet.

Bei der Kette H_2 | $^1/_{1000}$-norm. HCl | Cl_2 ist zu berücksichtigen, dass es schwer ist, einen konstanten Wert zu finden. Für sie differieren denn auch meine Messungen am meisten mit denen Smales. Ob hierbei das Licht eine Rolle spielt, habe ich nicht untersucht.

Schliesslich sollen noch einige Messungen angeführt werden, die ich mit Chlor anderen Ursprungs angestellt habe. Da die Vermutung bestand, dass eventuell gebildetes Chlordioxyd auf das Potential des Chlors von Einfluss sein könnte, so wurde bei einigen Messungen das Chlor, bevor es in den Messapparat gelangte, durch eine glühende, schwer schmelzbare Glasröhre gehen gelassen. Jedoch hatte es auf die Resultate der Messung keinen erheblichen Einfluss, ob das Chlor zuvor erhitzt wurde oder nicht.

Chlor aus Braunstein und Salzsäure; H_2 | norm. HCl | Cl_2:

Zeit nach Beginn des Chloreinleitens in Stunden	E. K. in Volt
4	1·3604
10	1·3662
34	1·3668
40	1·3657
100	1·3655
124	1·3658
148	1·3657

Chlor, elektrolytisch entwickelt; H_2 | norm. HCl | Cl_2:

Zeit nach Beginn des Chloreinleitens in Stunden	E. K. in Volt
24	1·3670
30	1·3668
48	1·3663

Als Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich die folgenden zusammenfassen:

1. Die E. K. der Chlorknallgaskette in norm. *HCl* ergab sich zu 1·3660 Volt bei 25°, woraus sich, wenn man den Dissociationsgrad der Säure = 0·78 setzt, das elektrolytische Potential zu 1·3532 Volt berechnet.

2. Dieser Wert stimmt annähernd überein mit dem von Smale in seiner Berichtigung gegebenen von 1·360 Volt bei 17°. Der in den Lehrbüchern auf Grund der Messungen Smales angenommene Wert von 1·417 Volt ist nicht richtig und wird von Smale selbst später nicht aufrecht erhalten.

3. Die Differenzen, die sich bei der Messung der E. K. der Chlorknallgaskette in verdünnter Säure zwischen den berechneten und gefundenen Werten ergeben, schwinden zum grossen Teil, wenn man bei der Berechnung die durch die Chlorhydrolyse entstehende Konzentrationserhöhung der Salzsäure in Betracht zieht.

4. Die E. K. ändert sich nicht wesentlich, ob man das Chlor aus Bichromat oder aus Braunstein und *HCl* oder aus *HCl* elektrolytisch entwickelt, ob man das Chlor zuvor erhitzt oder nicht.

Dresden, im Januar 1902.

Die mögliche Bedeutung der Änderung des Atomvolums[1]).

Von

Th. W. Richards.

Die Kompressibilität ist eine allgemeine Eigenschaft der Materie. Sie ist ein so wesentliches Merkmal der dem Experimente zugänglichen Welt, dass sie sogar dem imponderablen und fiktiven Äther ebenso wie dem „Materiellen" zugeschrieben wird. Die drei Formarten sind in sehr verschiedenem Grade zusammendrückbar; verdünnte Gase sind es sehr weitgehend, stark komprimierte Gase und Flüssigkeiten in viel geringerem Masse und feste Stoffe gewöhnlich noch weniger als Flüssigkeiten. Der erste Fall ist bereits sehr eingehend studiert worden, die beiden letzten fast noch gar nicht.

Kompressibilität ist einfach ein Zeugnis dafür, dass von einem gegebenen Drucke Arbeit auf ein System geleistet wurde. Wenn die Anwendung eines erheblichen Drucks auf ein System nur eine geringe Volumänderung bewirkt, so ist klar, dass andere starke Einflüsse im Spiele sein müssen. Offenbar kann man in der quantitativen Erforschung dieser Erscheinungen Näheres über die Änderung dieser Einflüsse finden.

In allen reversiblen Fällen, die man direkt untersuchen kann, ist eine Druckzunahme von einer Zunahme des Widerstands gegen den Druck und einer Volumabnahme begleitet. Dies folgt aus dem Fundamentalbegriffe des Gleichgewichts und ist ein besonderer Fall des allgemeinen, manchmal nach Le Chatelier benannten Prinzips. Schliesst man von diesem Gedanken rückwärts, so kann man von irgend einem gegebenen Stoffe bei gegebener Temperatur sagen, dass er unter der Einwirkung eines grossen Drucks steht, wenn seine Volumänderung bei gegebener Druckvermehrung ungewöhnlich klein ist.

Es sind zwei Ursachen denkbar, die eine grosse Kompression der Stoffe bewirken. Der Druck kann von aussen ausgeübt werden, oder er kann von der gegenseitigen inneren Anziehung oder Affinität der

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von C. Ernst.



kleinsten Partikel des Stoffs herrühren. Das heisst, der Stoff kann entweder durch einen äusseren Druck oder infolge der Intensität seiner eigenen Kohäsion komprimiert werden. Als Beispiel des ersten Falls mögen die stark komprimierten Gase dienen, als Beispiel des zweiten, Flüssigkeiten, deren geringe Kompressibilität als Beweis für ihre grosse Kompression angenommen werden mag.

Bei festen Stoffen muss man noch die richtende Kraft, die sich in der Krystallform und der optischen Struktur offenbart, in Betracht ziehen. In einigen Fällen scheint die „krystallbildende Kraft“ eine mehr richtende als anziehende zu sein; in anderen Fällen scheint sie beide Eigenschaften zu haben, da eine erhebliche Volumverminderung eintreten kann. Das Vorhandensein der krystallbildenden Kraft kompliziert die Erscheinungen und ist ein nicht geringes Hindernis bei dem Studium der inneren Spannung fester Körper.

Angesichts dieser Thatsachen schien es mir möglich, dass das Studium der Kompression, wie sie sich in dem Atomvolum unter verschiedenen Bedingungen dokumentiert, und der Kompressibilität der Atome, einiges Licht auf die vorhandenen Affinitäten werfen könnte. Obgleich der Versuch eben erst begonnen wurde, ist er doch nicht ganz erfolglos geblieben.

Offenbar ist die flüssige Formart der geeignetste Zustand, um die Wirkung der molekularen und Atomkompressibilität zu untersuchen. Sie ist am geeignetsten, weil die Unregelmässigkeiten in dem Verhalten der Flüssigkeiten sehr gross sind, was auf eine Verschiedenheit der inneren Drucke hindeutet, und weil sie nicht der krystallbildenden Direktionskraft unterworfen sind, deren Wirkung sich derjenigen der Kohäsion superponiert. Die grosse Schwierigkeit liegt in der Thatsache, dass die gesamte Kompressibilität eines Stoffs sich gewöhnlich aus einer Anzahl von Teilen zusammensetzt. Die molekulare Kompressibilität kann zum Teil von einer Abnahme des sogenannten „freien Raumes“ zwischen den Molekülen, als auch von einer Verminderung des Abstands zwischen den Atomzentren herrühren. Will man dasselbe ohne Einführen einer Hypothese ausdrücken, so kann man sagen, dass die Kompressibilität aus einer chemischen und einer physikalischen zusammengesetzt sein kann. Versucht man, erst die wahrscheinlichen Affinitäten aus der Kompressibilität zu berechnen, so gerät man in noch grössere Verlegenheit — denn jede Affinität ist eine gemeinsame, sich auf zwei spezifische Stoffe beziehende Angelegenheit. Die ungeheure Zahl von Variablen, die dadurch eingeführt wird, hat die meisten Forscher entmutigt, und ich kann, wenn überhaupt, nur

geringe Andeutung über die Bedeutung der chemischen Kompressibilität in der mir bekannten Litteratur finden [1]).

In einem solchen Falle sucht man natürlich zunächst so einfache Fälle wie möglich. Das Studium der Volumänderungen, die beim Mischen von Flüssigkeiten eintreten, lässt zunächst keine deutliche Regelmässigkeit erkennen. In einigen Fällen tritt eine Volumzunahme, aber gewöhnlich eine Volumabnahme ein; manchmal wird Wärme abgegeben, in anderen Fällen wird Wärme absorbiert. Ein Gesetz, denke ich, kann immerhin in diesem Chaos entdeckt werden, nämlich: Ähnliche Flüssigkeiten zeigen eine geringere Volumänderung beim Mischen als unähnliche. Das heisst, wenn die Selbstaffinität eines Stoffs ähnlich derjenigen des Stoffs für einen anderen ist, so tritt keine grosse Zusammenziehung oder Ausdehnung ein. So ändern Benzol und Toluol beim Mischen ihr Volum fast gar nicht, während bei Alkohol und Wasser eine erhebliche Kontraktion eintritt. Das ist genau, was man erwarten würde, wenn die Affinität die Ursache der Kontraktion ist.

Um solche Thatsachen zu verwerten, ist nicht notwendig, sich eine ihnen angepasste Atomtheorie vorzustellen. Am Ende dieser Abhandlung habe ich mich an eine solche Theorie gewagt, aber die Thatsachen sind auch ohne dieselbe bedeutungsvoll. Man muss sich nur gegenwärtig halten, dass Flüssigkeiten und feste Stoffe der Kompression einen Widerstand entgegensetzen, und dass folglich, wenn wir dieselben im komprimierten Zustande finden, wir Grund haben anzunehmen, dass ein Druck auf dieselben einwirkt. Es ist dies viel mehr eine Sache des gesunden Menschenverstands als eine hypothetische abstrakte Vorstellung.

Um die Komplikationen, die uns beim Studium selbst einer Reihe von sehr einfachen Fällen chemischer Kompression entgegentreten, deutlich zu veranschaulichen, sind hier die die Molekularvolume verschiedener Metalle und deren Oxyde betreffenden Thatsachen angeführt und weiter unten diskutiert.

Obgleich wir im ersten Teile dieser Abhandlung keine Atomhypothese voraussetzen, sollen die Bezeichnungen Atomvolum, Atomgewicht und Atomwärme in rein materieller Bedeutung, als die wirklichen Konstanten, die sich auf chemisch übereinstimmende Grössen beziehen, gebraucht werden.

---

[1]) Die Betrachtungen von Nordenskjöld sind zu sehr durch unsichere Annahmen kompliziert, um grossen Wert zu haben [siehe Ostwalds Lehrbuch der allgem. Chemie I, 850 (1891) über diese und ähnliche Überlegungen].



Molekularvolume der Oxyde.

Stoff	Gewicht des mit 16 g verbundenen Metalls	Dichte des Metalls	Dichte des Oxyds	Der von dem gegebenen Gew. Metall eingenomm. Raum	Der von dem entsprech. Gew. Oxyd eingenomm. Raum	Überschuss des Volums des Oxyds
2 *Ag*	215·86	10·56	7·521	20·55	31·55	+ 11·00
Hg	200·00	13·59	11·136	14·71	19·4	+ 4·7
Cu	63·6	8·95	6·40	7·10	12·4	+ 5·3
Ni	58·7	8·9	6·39	6·60	11·75	+ 5·15
Cd	112·3	8·67	6·5	12·95	19·7	+ 6·75
Zn	65·4	6·9	5·6	9·5	14·5	+ 5·0
Mg	24·36	1·74	3·4	14·0	12·0	— 2·0
2 *Na*	46·1	0·973	2·80	47·4	22·6	— 24·8
2 *H*	2·0	0·07	1·00	28·2	18·0	— 10·0
Si	14·2	2·00	2·30	7·1	13·14	+ 6·0

In Verbindungen des Kohlenstoffs je nach dem Ort 4·7—12·0

In flüssigem Sauerstoff bei — 119° und 50 Atm. (spez. Gew. = 0·65) *O* = 24·5 ccm

In flüssigem Sauerstoff bei — 181° und 1 Atm. *O* = 14·1 ccm

Die in dieser Tabelle angeführten Resultate sind typisch für die Verschiedenheit der Kontraktion, die eintritt, wenn Stoffe sich mit Sauerstoff vereinigen. Es ist evident, dass in einigen Fällen das Produkt erheblich mehr Raum einnimmt, als das Metall, aus welchem es gebildet wurde, und dass in anderen Fällen (als Typus mögen Magnesium und Natrium dienen) die Oxyde erheblich weniger Raum einnehmen als die Metalle. Dieser letztere merkwürdige Umstand zeigt besonders deutlich, wie ungereimt es ist, das Atomvolum eines Elements in einer Verbindung zu berechnen, indem man die Volumänderung untersucht, welche eintritt, wenn das Element durch ein anderes ersetzt wird. Vom Sauerstoff kann man wohl nicht behaupten, dass er einen negativen Raum einnimmt, — das einzig mögliche Ergebnis der falschen Annahme in diesem besonderen Falle. Die falsche Methode giebt nur bei den Kohlenstoffverbindungen ziemlich übereinstimmende Resultate wegen der grossen Ähnlichkeit ihrer Zusammensetzung. Diese Überlegung führt zu dem ersten Gesetze, welches der Volumänderung bei chemischen oder physikalischen Vorgängen zu Grunde liegt, nämlich: das Atomvolum ist nicht eine Konstante, sondern hängt ab von der Umgebung. Auf dieses Gesetz wurde zuerst von Horstmann[1]) hingewiesen, aber er betrachtete die Beziehung mehr als die Abwesenheit eines Gesetzes als das Vorhandensein eines solchen.

Wäre die Affinität des Sauerstoffs zum Metalle die einzige Variable, welche in obige Zahlen eingeht, so ist klar, dass die Gesamtkontraktion, die Differenz zwischen dem Volum der Faktoren und dem des Pro-

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **1**, 389 (1891).

dukts, ein relatives Mass für die anziehenden Kräfte, welche die Kompression bewirken, wäre. Diese Schlussfolgerung setzt natürlich die plausible Annahme voraus, dass ein Zustand, der dem Drucke einen Widerstand bietet, wie z. B. flüssiger Sauerstoff oder festes Metall, nur durch Anwendung eines Drucks komprimiert werden kann. In diesem Falle mag angenommen werden, dass der Druck durch die gegenseitige Affinität ausgeübt wird. Unglücklicherweise ist aber der Fall nicht so einfach.

Es ist klar, dass in jedem oben angeführten Falle wenigstens drei Affinitäten in Betracht kommen: erstens die Selbstaffinität des Metalls; zweitens die Selbstaffinität des Sauerstoffs: drittens die Affinität des Metalls für den Sauerstoff. Die zweite ist in der ganzen Reihe konstant und kann folglich bei dem gegenwärtigen Vergleiche als bekannte Grösse betrachtet werden. Daher kann jede Volumänderung wenigstens zwei unbekannte Grössen betreffen. Wenn es also möglich wäre, irgend eine dieser zwei variablen Affinitäten zu messen, so würden wir einen angenäherten Begriff von der anderen aus den die Atom- und Molekularvolume betreffenden Daten erhalten können.

Eine kleine Unsicherheit wird auch durch die Möglichkeit der Veränderlichkeit der Intensität der „krystallbildenden Kraft“, die die Struktur der festen Körper bestimmt, eingeführt. Die geringen Differenzen, welche durch diese Unsicherheit bewirkt werden, lassen sich aus folgender typischer Berechnung ersehen. Wenn oben festes statt flüssiges Quecksilber benutzt worden wäre, so hätte man als Atomvolum des Quecksilbers $\frac{200}{14{\cdot}1} = 14{\cdot}2$ statt 14·7 erhalten, und der Mehrbetrag des Volums des Oxyds würde 5·2 statt 4·7 gewesen sein. Diese Unterschiede sind unbedeutend im Verhältnisse zu den grösseren Werten, mit welchen wir uns beschäftigen. Der genaue Zustand des festen oder flüssigen Körpers macht einen viel kleineren Unterschied, als man erwartet haben sollte.

Giebt es nun irgend eine direkte Methode um etweder die gegenseitige Affinität von zwei Elementen oder die Affinität des Metalls für sich selbst zu bestimmen?

Unzählige Versuche, erstere zu messen, sind so regelmässig fehlgeschlagen, dass viele Chemiker geneigt sind, die Existenz einer chemischen Affinität zu leugnen. Die elektrometrische, von Ostwald[1]) vorgeschlagene Methode misst offenbar einen Weg, auf welchem die chemische Affinität Arbeit leisten kann, aber sie ist in ihrer Anwendbarkeit begrenzt und stellt nur einen geringen Bruchteil aller Möglich-

[1]) Das Chemometer, Diese Zeitschr 15, 399 (1894).

keiten dar. Die thermischen Beziehungen werden durch die wohl bekannten thermodynamischen Unregelmässigkeit kompliziert und würden erst beim absoluten Nullpunkte vollgültig sein.

Die direkte Bestimmung der Affinität eines Stoffs für sich selbst ist eine leichte Sache, denn viele Eigenschaften eines einzigen Stoffs, wie Volum, Kompressibilität, Zähigkeit, müssen mit dieser Affinität verbunden sein. Wir wollen diese Beziehungen eingehender untersuchen.

Wenn man nur sicher wäre, dass alle Stoffe, nachdem sie von ihrer Selbstaffinität entbunden wären, dasselbe Volum einnehmen würden, so wäre das Atomvolum selbst der einfachste und direkteste Weg, diese Eigenschaft in den verschiedenen Stoffen zu vergleichen. Je kleiner das wirkliche Atomvolum ist, um so grösser muss die Selbstaffinität sein. Eine solche Annahme scheint auf den ersten Blick berechtigt zu sein, denn diejenigen Elemente, welche die grössten Atomvolume haben, haben die geringste Neigung, im Elementarzustande zu verharren. Verlassen des Elementarzustands heisst jedoch, andere Affinitäten einführen; folglich würde die Annahme gewagt sein.

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass, wenn man die Messungen der Kompressibilität über ein grosses Druckgebiet ausdehnt, sich daraus ein Anhalt über den in einer gegebenen Substanz schon vorhandenen Betrag der Kompression gewinnen lassen könnte. Aber der Vergleich von verschiedenen Stoffen involviert die gefährliche Annahme, dass alle Stoffe, wenn sie von der Selbstaffinität befreit wären, diselbe Kompressibilität haben würden — eine Annahme, welche eine grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat als die vorige, die aber trotzdem verworfen werden muss. Ein viel sichereres Mass des Drucks, unter dem sich ein einziger Stoff befindet, ist die Arbeit, welche die Wärme auf denselben ausüben kann. Der Übergang eines einfachen Stoffs von t^0 auf $t^0 + dt^0$ muss die Zuführung einer inneren Arbeit in sich schliessen, die durch das Produkt der Temperaturerhöhung mal der Wärmekapazität des Stoffs dargestellt wird, oder durch Cdt. Bei einem einfachen elementaren Stoffe ist es zulässig, wenn diese Arbeit keine Änderung der krystallinischen Struktur oder irgend eine andere sichtbare Veränderung mit Ausnahme der Volumzunahme bewirkt, keine anderen Variablen in Betracht zu ziehen. Wenigstens ist diese Annahme als Arbeitshypothese (working hypothesis) zulässig. Ist dies der Fall, so können wir schreiben $Cdt = Pdv$, wo P der innere Druck ist, gegen welchen die Wärmeenergie Arbeit leistet, C die molekulare Wärmekapazität, t die Temperatur und v das Volum ist. Der Druck, gegen welchen Arbeit geleistet wird, rührt nur von dem inne-

ren und dem Atmosphärendrucke her, von denen der letztere im Vergleiche zu dem grossen Werte des ersteren vernachlässigt werden darf. Folglich ist der innere Druck $P = \frac{C\,dt}{dv}$. Dies gilt, genau genommen nur für unendlich kleine Änderungen, denn aller Wahrscheinlichkeit nach ist P mit dem Volum veränderlich. Wenn auch nicht behauptet werden darf, dass der eben mitgeteilte Ausdruck sicherlich nur einen einzigen Druck, welcher der Arbeit der Temperatur Widerstand leistet, darstellt, so stellt er doch sicherlich eine resultierende Kraft dar, welche der Ausdehnung infolge der Wärme widerstrebt und, nach der Analogie zu schliessen, daher auch allen anderen Ausdehnungsformen[1]).

Es ist die nach innen wirkende Kraft, das Gegenteil der treibenden Kraft[2]) oder Fugazität[3]).

Während nun dieser Druck, der durch den Quotienten der Energie dividiert durch die Volumänderung dargestellt wird, kaum irgend etwas sehr Bestimmtes darstellt, so muss man immerhin annehmen, dass er im allgemeinen zunimmt, wenn die Selbstaffinität zunimmt. Daher lässt sich aus dem Studium desselben, wenn auch keine sichere Kenntnis, so doch vielleicht ein Anzeichen der Affinität gewinnen.

Ein typischer Vergleich kann mit den beiden Elementen Zink und Quecksilber angestellt werden. Diese Stoffe sind einfach, ähnlich und doch in Beziehung auf ihr Vermögen, sich mit Sauerstoff zu verbinden, sehr verschieden. In beiden Fällen ist die Atomkontraktion bei der Vereinigung mit Sauerstoff dieselbe. Nehmen wir das kritische Atomvolum als das Atomvolum des Sauerstoffs, so sind die Kontraktionen folgende: im Falle von Quecksilber $14{\cdot}7 + 24{\cdot}5 - 19{\cdot}4 = 19{\cdot}8$, beim Zink $9{\cdot}5 + 24{\cdot}5 - 14{\cdot}5 = 19{\cdot}5$. Wären die Metalle ursprünglich demselben inneren Drucke unterworfen, so würden wir aus der Ähnlichkeit der Kontraktionen schliessen, dass die in den beiden Fällen in Betracht kommenden Affinitäten ungefähr gleich sind. Dieser Schluss erweist sich jedoch aus anderen Thatsachen als unstatthaft. Beide Elemente haben ungefähr dieselbe Kapazität der Atomwärme, daher findet keine innere Neuordnung in dem einen statt, die nicht auch annähernd in dem anderen eintritt. Andererseits ist die Zunahme des Atomvolums für 1° Temperaturerhöhung bei dem einen viel grösser als bei dem anderen.

---

[1]) Alle die wenigen über Kompressibilität vorhandenen Daten scheinen mit den Ausdehnungskoëffizienten parallel zu laufen.

[2]) Richards, Proc. Amer. Acad. **35**, 471. [3]) Lewis.

Dehnt sich ein g-Atom des einen Elements rascher aus, als ein g-Atom eines anderen, so darf man billigerweise annehmen, dass die Wärmeenergie im ersten Falle weniger Widerstand findet. Der kubische Ausdehnungskoëffizient des Quecksilbers ist 0·000179 bei 0°, und die Wärme, welche notwendig ist, um die Temperatur eines Gramms um 1° zu erhöhen, ist 0·139 Joule. Die entsprechenden Zahlen beim Zink sind 0·000087 und 0·392[1]). Die entsprechenden Atomvolume sind 14·7 und 9·5. Setzt man diese Werte in die Gleichung ein, so erhält man:

$$P_{Hg} = \frac{200 \,.\, 0{\cdot}139}{14{\cdot}7 \,.\, 0{\cdot}000179} = 190{\cdot}000 \text{ Megadynen pro qcm.}$$

$$P_{Zn} = \frac{65{\cdot}4 \,.\, 0{\cdot}392}{9{\cdot}5 \,.\, 0{\cdot}000087} = 310{\cdot}000 \text{ Megadynen pro qcm.}$$

Diese Drucke sind beide sehr gross, da eine Megadyne pro qcm fast einen Druck von einer Atmosphäre ausübt. Wie schon bemerkt wurde, stellen sie eine resultierende Kraft dar, die der Ausdehnung entgegenwirkt.

Es ist bemerkenswert, dass die Schlussfolgerungen aus diesen Drucken mit den Ergebnissen, welche wir durch Vergleich der Siedepunkte und der latenten Verdampfungswärme erhalten, übereinstimmen. Der Siedepunkt des Quecksilbers ist 357°, der des Zinks ungefähr 930°. Die latente Verdampfungswärme des Zinks ist unbekannt, aber es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass in diesem Falle Troutons Regel ungültig ist. Diese Kriteria weisen aber alle darauf hin, dass Zink weniger leicht dissociiert als Quecksilber.

Ein Vergleich der auf oben angegebene Weise erhaltenen Energiequotienten verschiedener Metalle mag von einigem Interesse sein.

Metalle, nach ihren Siedepunkten geordnet	Siedepunkt 760 mm	Wärmekapazität (Mayer per g) $= \frac{C}{\text{Molekulargew.}}$	Kubischer Ausdehnungskoëffizient	Energiequotient $P = \frac{C dt}{\text{Atomexpansion}}$ Megadynen
Quecksilber	357° = 630° A	0·139	0·00018	106·000
Kadmium	770° = 1043° A	0·23	0·000093	214·000
Natrium	860° = 1133° A	1·21	0·00022	53·700
Zink	930° = 1203° A	0·392	0·000087	310·000
Kupfer	unbekannt	0·375	0·000050	672·000
Magnesium	1100° ± = 1400° A	1·02	0·000081	224·000
Blei	1400° ± = 1700° A	0·126	0·000088	162·000
Silicium	unbekannt	0·7	0·0000230	755·000
Diamant	unbekannt	0·5	0·0000036	4·900·000

[1]) Alle nicht anderswie bezeichneten Daten sind den Tabellen von Landolt und Börnstein (1894) entnommen.

In diesen Zahlen kann man Andeutungen von vielen mit der Festigkeit der Struktur oder der Intensität der Selbstaffinität in Beziehung stehenden Eigenschaften finden. Z. B. stimmt die Reihenfolge der Energiequotienten im wesentlichen mit derjenigen der Festigkeit und der Härte überein. Es ist auch eine Beziehung zu den Siede- und Schmelzpunkten vorhanden, obgleich hier mehr Ausnahmen vorkommen. Die „chemische Affinität" wird so stark durch elektrische Verhältnisse und durch die Atomvolume beeinflusst, dass man eine Regelmässigkeit nur beim Vergleiche ähnlicher Elemente zu finden erwarten wird. Aus solchem Vergleiche (Zink mit Kadmium oder Kohlenstoff mit Silicium) scheint hervorzugehen, dass der Energiequotient mit abnehmendem Atomgewichte zu wachsen strebt.

Da man so plausible Schlussfolgerungen in Beziehung auf die relativen Werte der komprimierenden Kräfte, die in den Metallen bei gewöhnlicher Temperatur vorhanden sind, aus unabhängigen Quellen erhält, ist es der Mühe wert, die Korrekturen, welche an den Volumänderungen, die bei der chemischen Verbindung mit einem anderen Elemente auftreten, angebracht werden müssen, zu untersuchen. Beim Zink ist die Selbstaffinität so gross (Siedepunkt = 1200° A.), und folglich ist das Metall schon so stark komprimiert, dass ein weiterer Druck eine viel geringere Volumänderung bewirkt, als dies beim Quecksilber der Fall sein würde. D. h. Quecksilber erleidet eine grössere Kontraktion als Zink, wenn es oxydiert wird. Daher giebt die Differenz zwischen dem Volum des Oxyds und dem des Metalls einen zu kleinen Wert für das Volum des gebundenen Sauerstoffs im Falle des Quecksilbers. So ist die Kontraktion des Sauerstoffs in Wirklichkeit kleiner im Falle des Quecksilberoxyds, obgleich sie die gleiche zu sein scheint.

Mit Hilfe dieser Überlegungen kann man bereits das Verhalten der Oxyde des Zinks und Quecksilbers bei hohen Temperaturen erklären. Die 16 g Sauerstoff im Quecksilberoxyd nehmen einen grösseren Raum ein als dasselbe Gewicht des Sauerstoffs im Zinkoxyd, daher schliesst man, dass es weniger durch seine Affinität komprimiert ist, d. h. die Affinität selbst muss geringer sein. Diese geringere Affinität müsste leichter bei erhöhter Temperatur überwunden werden, eine Voraussetzung, die mit den Thatsachen übereinstimmt. *Es scheint also in diesem Falle ein Zusammenhang zwischen der Kompression der Stoffe und ihrer Tendenz, sich miteinander zu verbinden, zu bestehen.*

Der betrachtete Fall ist typisch. Beim Natrium und Magnesium ist die Affinität des Metalls für Sauerstoff so enorm, dass sie mit Leich-

tigkeit die Selbstaffinität des Metalls überwindet und daneben beide zusammen, das Metall und den Sauerstoff, in einem kleineren Raume komprimiert als den, welchen vorher das Metall eingenommen hatte. Diese Thatsache entspricht der grossen Schwierigkeit, mit welcher Natrium- und Magnesiumoxyd zersetzt werden. Metallisches Magnesium hat wahrscheinlich einen viermal grösseren Energiequotienten als Natrium (siehe Tabelle, S. 176); folglich ist die Gesamtkontraktion bei der Verbindung mit Sauerstoff geringer als beim Natrium. Ein Vergleich mit Quecksilber und Zink zeigt, dass diese geringe Kontraktion nicht notwendigerweise mit der Thatsache in Widerspruch steht, dass Magnesium bei hohen Temperaturen Natriumoxyd zu zersetzen vermag. Ferner ist die Kontraktion bei der Bildung von Silberoxyd sehr klein. In diesem Falle wird das grosse Volum des Sauerstoffs nicht durch die Kontraktion des metallischen Elements verdeckt, wie es beim Quecksilber der Fall war, denn Silber ist nicht besonders kompressibel. Man darf daher schliessen, dass die Affinität des Silbers für Sauerstoff geringer ist als die des Magnesiums für Sauerstoff — ein Schluss, der mit den Thatsachen im Einklange steht. Da ferner die Beziehung fast additiv ist, d. h. da weder Silber, noch Sauerstoff ihr Volum viel bei der Vereinigung ändern, so wird ihre Verbindung leicht verschoben, d. h. Silberoxyd wird leicht durch Wärme zersetzt.

Natürlich können viele Tabellen, in welchem die Molekularvolume von festen und flüssigen Stoffen verglichen werden, aufgestellt werden, da eine sehr grosse Anzahl von spezifischen Gewichten bestimmt worden ist. Eine die Chloride der schon betrachteten Metalle enthaltende Tabelle ist vielleicht von Interesse.

Es sind die Schwankungen der Kontraktionen hier geringer als vorher. Offenbar besitzt Chlor viel gleichmässiger verteilte Affinitäten als Sauerstoff, und scheinbar schwächere. Die beiden interessantesten Ergebnisse dieser Tabelle, die man ohne Elimination der Selbstaffinitäten der verschiedenen Metalle erkennen kann, sind der kleine Überschuss im Falle des Silbers und der grössere Überschuss im Falle des Quecksilberchlorürs. Dies ist vollständig in Übereinstimmung mit den Thatsachen; denn Silberchlorid ist stabiler als das Oxyd, und Quecksilberchlorür zerfällt leicht in Quecksilberchlorid und Quecksilber[1]).

Der Fall der Hydroxyde ist besonders interessant.

Die Dichte des Zinkhydroxyds ist noch nicht genau bestimmt worden. In der That sind auch die auf Kobalt, Kadmium und Mag-

[1]) Richards, Proc. Amer. Acad. **33**, 9 (1897).



Molekularvolume der Chloride.

Stoff	Gewicht des mit 35.5 g verbundenen Metalls	Dichte des Metalls	Dichte der Chloride	Volum des gebundenen Gewicht des Metalls	Volum des entsprech. Gewichts Chlorid	Überschuss des Volums des Chlorids
Ag	108	10·56	5·53	10·27	45·90	+ 15·63
½ *Hg*	100	14·00	5·42	7·30	25·5	+ 18·2
Hg	200	14·00	7·10	14·00	33·2	+ 19·2
½ *Cu*	31·8	8·95	3·05	7·10	25·4	+ 18·3
½ *Co*	28·5	9·00	2·94	3·16	21·8	18·64
½ *Cd*	56·2	8·67	3·7	6·47	24·8	18·33
½ *Zn*	32·7	6·9	2·753	4·75	25·0	+ 20·25
Mg	12·2	1·74	2·177	7·0	21·95	+ 15·00
Na	23·05	0·973	2·15	23·7	27·2	+ 4·2
K	39·14	0·875	1·995	45·7	37·3	— 8·4
Rb	85·44	1·52	2·21	56·1	55·0	-- 1·0
H	1·01	0·07	1·27	14·1 (?)	28·9	+ 14·7

Mit Kohlenstoff verbunden	22·8
Flüssiges Chlor bei — 80° (Siedepunkt 760 mm) (spez. Gew. = 1·66)	21·5
Flüssiges Chlor bei + 80° (spez. Gew. = 1·20)	29·6

Molekularvolume der Hydroxyde.

Stoffe	Gewicht des mit 17 g Hydroxyl verbundenen Metalls	Dichte des Metalls	Dichte des Hydroxyds	Volum des gegebenen Gewichts Metall	Volum des entsprech. Hydroxyds	Überschuss des Hydroxyd-volums
Ag	Das Hydroxyd ist äussert instabil.					
½ *Hg*	Es ist zweifelhaft, ob das Hydroxyd existiert.					
½ *Cu*	Das Hydroxyd kann nicht ohne Zersetzung getrocknet werden.					
½ *Co*	28·5	9	3·597	3·16	12·67	+ 9·51
½ *Cd*	56·2	—	4·79	6·47	15·25	+ 8·78
½ *Mg*	12·2	—	2·36	7·0	12·90	+ 5·90
½ *Sr*	43·83	2·54	3·62	17·3	17·0	— 0·3
Na	23·05	0·973	2·13	23·7	18·80	— 4·9
K	39·14	0·875	2·044	45·7	27·5	— 18·2

Hydroxyl in organischen Verbindungen	+ 12·0
Hydroxyl in Wasserstoffsuperoxyd (spez. Gew. = 1·50)	11·4

nesium sich beziehenden Daten nicht sehr zuverlässig wegen des amorphen Zustands der meisten Hydroxyde. Es ist bemerkenswert, dass in dieser Tabelle, wo die Stoffe nach der Grösse der Kontraktion, die bei der Vereinigung des Hydroxyds mit dem Metalle eintritt, geordnet sind, die Reihenfolge dieselbe wie die elektrochemische ist. Mit anderen Worten, die Lösungstension eines Metalls scheint im Zusammenhange zu stehen mit dem Betrage, um welchen die Affinität des Metalls für Hydroxyl grösser ist, als die Selbstaffinität, und das Potential scheint mit der Intensität der Atomkompression in Beziehung zu stehen. Der hieraus zu ziehende Schluss ist natürlich, dass die Bildung des

Metallions im Wasser im Zusammenhange steht mit der Affinität des Metalls für Wasser — eine Afinität, die zum Ausdrucke kommt, selbst, wenn beide Bindungsstellen des Sauerstoffs besetzt sind[1]).

Eine ähnliche Anziehung für Stickstoff oder Schwefel würden die Fälle, in welchen das Lösungsmittel keinen Sauerstoff enthält, erklären.

Wenn dies richtig ist, so sollte eine Kontraktion eintreten, wenn man Salze in Wasser löst. Dieser Schluss wird vollständig durch die Thatsachen bestätigt. In einigen Fällen nimmt die Lösung sogar weniger Raum ein als das Wasser allein, was eine grössere Kontraktion involviert, als das Volum des Salzes selbst. Die am besten bekannten Fälle sind diejenigen des Lithium-, Natrium- und Baryumhydroxyds und des Kobalt-, Nickel- und Magnesiumsulfats, aber es giebt sicherlich noch andere.

Löst man einen Elektrolyten in Wasser, so ist in den meisten Fällen die Summe der Volume des Salzes und des Lösungsmittels erheblich grösser als das Volum der Lösung. Diese Kontraktion wird gewöhnlich ganz und gar dem gelösten Stoff in verdünnten Lösungen[2]) zugeschrieben, aber es scheint mir, dass das Verhalten der oben angeführten Salze die Unrichtigkeit dieser Berechnungsart beweist. Sowohl das Wasser als auch das Salz müssen sich zusammenziehen, wenn ein Salz gelöst wird. Bei dem Lösen eines Elektrolyten treten so viele Komplikationen auf, dass es schwer ist, die verwickelten Andeutungen zu entwirren. Aber die grossen Abweichungen, welche die verschiedenen Stoffe zeigen, scheinen darauf hinzuweisen, dass übereinandergelagerte Kontraktionen und Expansionen vorhanden sind, deren Resultante eine kleinere Grösse als die individuellen Einflüsse ist. Solche Zusammenziehungen und Ausdehnungen sind genau das, was man bei einer neuen Anordnung der Affinitäten erwarten würde.

Betrachtet man den einfacheren Fall der festen Nichtelektrolyte, so findet man auch hier gewöhnlich eine Kontraktion beim Lösen, wenn auch eine weniger auffallende als in den extremen oben angeführten Fällen. Aus diesem Grunde ist man geneigt, den Akt der Lösung aller Art hauptsächlich der Affinität des Lösungsmittels für den gelösten Stoff zuzuschreiben. Die Lösungstension eines Metalls oder Salzes wird einfach ein Ausgleich oder Verhältnis der Anziehungen, — die

---

[1]) Brühl hat vermutet, dass der Sauerstoff die Ursache der Dissociation ist, aber er schreibt dieselbe mehr der Vierwertigkeit als einer allgemeinen Affinität zu.

[2]) Thomsen, Thermochem. Untersuchungen I, 45 (1882). — MacGregor, Trans. Roy. Soc. Canada 1890, 19; 1891, 15; Trans. Nova. Scotia Inst. Nat. Sc. 7, 368 (1890).



trennende Kraft der Wärme auf die in Lösung gehende Phase wird sehr durch die Anziehung von aussen unterstützt. Dies ist natürlich keine neue Anschauungsweise. Die mögliche Methode, diese sich ausgleichenden Einflüsse mathematisch zu behandeln, ist in einer kürzlich erschienenen Abhandlung über die „treibende Kraft" einer Reaktion[1]) vorgeschlagen worden.

Dass die elektrolytische Trennung ebenfalls durch die äussere Anziehung auf das Lösungsmittel unterstützt wird, ist ein fast selbstverständlicher Schluss. Dies kann schon aus der Kontraktion, welche die meisten Elektrolyte beim Lösen zeigen, gefolgert werden. Daher mögen die verschiedenen Kontaktpotentiale, welche ein und derselbe Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt, herrühren. Denn verschiedene Lösungsmittel müssen verschiedene Affinitäten besitzen. Folglich würde man auch erwarten, dass ein viel grösseres Potential notwendig ist, um die Dissociation von Gasen zu bewerkstelligen, als die der gelösten Stoffe.

Der Mechanismus der elektrolytischen Dissociation der Gase wird jetzt gewöhnlich mit Hilfe der sinnreichen Hypothese der „Elektronen" erklärt, wie sie von J. J. Thomson und seinen Schülern durch die in den letzten Bänden des Philosophical Magazines veröffentlichten glänzenden Experimentaluntersuchungen erweitert worden ist. Diese kühne Hypothese darf jedoch nicht ohne Vorbehalt angenommen werden. Einige physikalische Einwände wurden von Ernest Merrit in seinem interessanten Vortrage vor der Amerikanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft[2]) gemacht; andere objektive Schwierigkeiten treten auf, wenn man mit Hilfe dieser Hypothese das Gewirr von Einflüssen, die bei einem rein chemischen Vorgange vorhanden sind, zu entwirren sucht. Die zurückgewiesene Alternative, dass man das Atom als unteilbar, aber fähig zur Aufnahme von unter sehr verschiedenen Bedingungen sehr verschieden grossen elektrischen Ladungen ansieht, hat einige Vorteile, welche die entgegengesetzte Hypothese nicht besitzt. Eine Seite derselben, die den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung direkt berührt, mag in Kürze besprochen werden.

Die Resultate von Thomson, Townsend, Zeleny[3]) und anderen scheinen anzuzeigen, dass der Träger der negativen Elektrizität nicht nur die hohe oben angeführte Ladung trägt, sondern dass er sehr klein ist, während der Träger der positiven Elektrizität sehr gross ist. Kann es nicht das Atom selbst sein, welches sich so ausdehnt und zusammen-

[1]) Journ. Phys. Chem. **4**, 385 (1900); namentlich S. 391.
[2]) Proc. Amer. Association for the Advancement of Science 1900, 49.
[3]) Phil. Mag. (5) **46**, 120 (1898).

zieht? Dies stimmt überein mit dem Ergebnisse der oben mitgeteilten Atomkompression. Eine Änderung des Atomvolums scheint mit elektrischer Spannung verbunden zu sein. Indem man so der Wirkungssphäre der Atome elektrische Ausdehnbarkeit zuschreibt, könnte man auch andere das Verhalten der elektrischen Gase betreffende Erscheinungen erklären, z. B. die Druckzunahme, welche eintritt, wenn ein Gas stark geladen wird [1]). Ferner scheint die grosse Leitfähigkeit eines Gases von angemessenem Potentiale und angemessener Elektrizitätsmenge anzudeuten, dass der Zustand demjenigen in den Metallen sehr ähnlich sein muss, wo die Spannungssphären das ganze Volum des Körpers einnehmen. Die Temperatur muss unter diesen Bedingungen so hoch sein, dass das Gas sich wahrscheinlich im Zustande der thermischen Dissociation befindet. Daher ist man geneigt, die grosse Leitfähigkeit der elektrischen Empfänglichkeit gleichmässig komprimierter oder nicht verzerrter Atome zuzuschreiben. Die Thatsache, dass reine Metalle die Elektrizität besser leiten als Legierungen oder Verbindungen, scheint diese Schlussfolgerung zu unterstützen. Die Permeabilität der festen Körper den Kathodenstrahlen gegenüber kann vielleicht durch die Annahme erklärt werden, dass die kleinsten Teilchen sowohl des festen Körpers wie des Gases durch die negative Ladung stark kontrahiert werden.

Es wird nur mit einiger Scheu in dieser Abhandlung versucht, die Thatsachen mit irgend einer Hypothese in Übereinstimmung zu bringen, denn Hypothesen führen manchmal zu gefährlichen Illusionen. Wenn man aber den wesentlichen Unterschied zwischen Thatsachen und hypothetischen Schlüssen nicht vergisst, so kann eine Theorie wertvolle Anregung zu weiteren Untersuchungen geben. Die in der vorliegenden Abhandlung diskutierten Thatsachen scheinen mir durch keine der landläufigen Ansichten über Atome angemessen verbunden zu sein, daher schien es mir nicht völlig unangebracht, eine Theorie aufzustellen, welche bessere Dienste leisten könnte. Das Wesentliche dieser Theorie ergiebt sich aus obigen hypothetischen Erörterungen. Dieselben sind nicht ganz neu. Da Änderungen der Atomvolume so eng mit den innersten Eigenschaften der Stoffe im Zusammenhange stehen, scheint es notwendig, der „Wirkungssphäre der Atome“ oder dem „freien Raume“ um den Atomzentren mehr Gewicht beizulegen, als gebräuchlich ist. In der That scheinen die Eigenschaften der Stoffe ebenso mit der „Atomhülle“ wie mit dem „Atomzentrum“ in Verbindung zu stehen.

---

[1]) De la Rue und Müller, Phil. Trans. 1880, 86.

Die beiden hypothetischen Begriffe sind so nahe verwandt, dass sie unzertrennlich sind.

Ein solcher Standpunkt führt zu der Anschauung eines Atoms als eines kompressiblen Kraftfeldes mit zwei anziehenden Eigenschaften, chemische Affinität und Gravitation, von denen beide von chemischen Reaktionen ins Spiel kommen können. Von der Masse kann man annehmen, dass sie ursächlich mit der Gravitation verbunden ist. Die Thatsache, dass in vielen Fällen die Affinität mit wachsendem Atomgewicht abnimmt[1], lässt in Verbindung mit den Gesetzen von **Faraday**, **Dulong** und **Petit** vermuten, dass die beiden Anziehungskräfte in dem Atome eine Art reziproke oder additive Beziehung zu einander haben, — dass das Produkt oder die Summe beider eine konstante Basis für die Wärme- und Elektrizitätsschwingungen bilden. Diese Beziehung wird oft durch die elektrische Anziehung, die eine so wichtige Rolle bei den chemischen Reaktionen spielt, verdeckt, so dass es manchmal schwierig ist, die Intensität der eigentlichen chemischen Affinität zu unterscheiden. Man kann sich denken, dass in einem solchen Atome entweder thermische oder elektrische Schwingungen eine Ausdehnung bewirken können. Die Erscheinungen der Elektrizität deuten darauf hin, dass die Elektrizität auf der Oberfläche der Atome vorhanden ist, während die Wärme es mit mehr fundamentalen oder inneren Bewegungen zu thun hat. Von der Lichtschwingung, die ebenfalls im engen Zusammenhange mit der Atomstruktur zu stehen scheint, würde man annehmen, dass sie, wie die elektrische Schwingung, eine Oberflächenwirkung wäre.

Ein solches Atom würde sowohl durch den Einfluss seiner eigenen Affinitäten als auch durch den Einfluss eines äusseren Drucks zusammendrückbar sein. Dauernde Atomverzerrungen würden die chemische Verbindung begleiten, und die Reaktionswärme würde das Ergebnis der resultierenden Abnahme der inneren Energie sein. Atomvolum und Atomkompressibilität könnten der Möglichkeit der Verzerrung eine Grenze setzen. Es würde daher eine mögliche Erklärung für Valenz, Stereochemie und Krystallform sich ergeben. Viele andere stoffliche Eigenschaften, die zu zahlreich sind, als dass sie hier genannt werden können, scheinen sich auf ähnliche Weise erklären zu lassen.

Es wäre unbillig, zu erwarten, dass die so kurz beschriebene Hypothese allen bekannten Thatsachen entspräche. Noch nie wurde eine

---

[1] **van't Hoff**, Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie III, 87 (1900). Vergl auch das Verhältnis der Energiequotienten ähnlicher Metalle.

Hypothese vorgeschlagen, die vollständig genügt hätte; unser Wissen ist inkomensurabel mit den vorhandenen Möglichkeiten. Wenn man jedoch findet, dass eine gegebene Theorie einige Beziehungen besser erklärt als andere Hypothesen, so kann sie dazu dienen, neue experimentelle Untersuchungen anzuregen. Ein derartiger Dienst ist natürlich das beste, was eine Hypothese zu leisten vermag.

Die oben diskutierte Anschauungsweise ist schon in plausibler Weise auf eine grosse Anzahl von chemischen und physikalischen Erscheinungen angewandt worden. Wenn das in Zukunft noch fortzusetzende Experimentieren es als der Mühe wert erscheinen lässt, so werden diese Anwendungen möglicherweise den Gegenstand einer weiteren Mitteilung bilden.

Der Zweck der vorliegenden Abhandlung lässt sich in wenigen Worten wie folgt zusammenfassen:

Es wurde gezeigt, dass die Änderung des Atomvolums als annäherndes Mass des dieselbe verursachenden Drucks benutzt werden kann, und folglich als Mass der Affinität selbst, welcher den Druck bewirkt. Es wurde auf einige der Schwierigkeiten, die einer genauen Interpretation im Wege stehen, hingewiesen und Andeutungen gemacht, wie diese Schwierigkeiten möglicherweise überwunden werden können.

Das Hauptergebnis der Abhandlung ist folgendes Postulat: Das Atomvolum ist nicht konstant, sondern eine Funktion von Druck und Temperatur und wahrscheinlich von der elektrischen Spannung.

In diesem Zusammenhange wurde gezeigt, dass die chemiche Affinität möglicherweise eine reziproke Funktion der Masse ist.

Um diese und viele andere Thatsachen zu erklären, wurde eine Änderung der Atomhypothese versuchsweise vorgeschlagen, die darauf dringt, dass wir kein Recht haben, die kompressible Umgebung der Gravitationszentren und die Affinität zu vernachsässigen.

Cambridge, Mass.

Zur Kenntnis der Lösungen anorganischer Salze in Wasser.

Von

Wilhelm Biltz.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.)

In den letzten Jahren sind mehrfach die Abweichungen untersucht worden, welche die nur mässig verdünnten Lösungen starker Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetze aufweisen, wie es Ostwald für elektrolytische Gleichgewichte formuliert hat. Das genannte Problem hat sowohl dazu geführt, unsere theoretischen Anschauungen, die wir über den Zustand starker Elektrolyte in verdünnter Lösung besitzen, für konzentriertere Lösungen entsprechend zu modifizieren, als auch Veranlassung dazu gegeben, die experimentellen Methoden zur Ermittelung ihres Dissociationsgrades zu verfeinern. Von den beiden wesentlich in Betracht kommenden Methoden, den Leitfähigkeitsmessungen und den Gefrierpunktsbestimmungen bedurfte besonders diese derartiger Verfeinerungen und hat demgemäss auch durch eine Reihe neuerer Arbeiten erhebliche Verbesserungen erfahren. Wenn man aber das Versuchsmaterial, das bisher gesammelt worden ist, sichtet, so zeigt sich, dass die vorliegenden zahlreichen Gefrierpunktsbestimmungen, die das übliche Mass an Genauigkeit übersteigen, nur eine geringe Anzahl von Substanzen umfassen, dann aber auch von so verschiedenem Werte sind, dass aus ihnen keine vergleichbaren Schlüsse gezogen werden können.

Eine derartige Zusammenstellung von Messungen, die an verschiedenen Substanzen nach der gleichen Methode ausgeführt sind, scheint aber gerade jetzt angemessen[1]; denn der Frage: Warum weichen die starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetze ab? wird die Frage: Wie weichen diese Körper von dem genannten Gesetze ab? vorausgehen müssen; eine Teilung der Aufgabe, die, wie die Geschichte der exakten Wissenschaften beweist, häufig zu ihrer Lösung geführt hat. Es war zu hoffen, dass durch ein derartiges Vorgehen der Grad der Abweichung mit der individuellen Natur der jeweils vorliegenden Substanz in Zusammenhang gebracht

[1]) Vergl. van't Hoff, Vorlesungen II, 57 (1899).

werden könne, und eine Schätzung der Grösse der in jedem Falle in das Massenwirkungsgesetz neu einzuführenden Konstanten erlangt werde.

Um der soeben skizzierten Frage näher zu treten, habe ich unter Benutzung der bereits vorliegenden Bestimmungen eine Reihe einfacher, anorganischer Salze in wässeriger Lösung untersucht. Für die Wahl dieser Körperklasse war gleichzeitig der Wunsch massgebend, durch ihre Untersuchung einen Untergrund für die Erforschung der Konstitution von Lösungen komplexer Salze zu gewinnen; ein Problem, das für die anorganische Chemie von immer grösserer Wichtigkeit zu werden beginnt, bisher aber nur in wenigen Fällen eine befriedigende Bearbeitung gefunden hat. Komplexbildung findet häufig nur in konzentrierteren Lösungen in messbarer Weise statt, und es leuchtet ein, dass ihre Erforschung nicht glücken kann, wenn das Verhalten der einfachen Salze in entsprechenden Konzentrationen nur unvollkommen bekannt ist.

Die im folgenden mitgeteilten Resultate weisen noch manche Lücken auf, lassen aber immerhin schon einige Gesetzmässigkeiten erkennen. Ihre Veröffentlichung dürfte jetzt um so mehr am Platze sein, als vor kurzem Kahlenberg[1]) eine Untersuchung über das genannte Gebiet publiziert hat, aus welcher er sehr weitgehende Schlüsse ziehen zu müssen glaubt, die im Gegensatze zu unseren heutigen Anschauungen über die Natur der Lösungen stehen.

Das Massenwirkungsgesetz verlangt, dass sich für Lösungen binärer Salze in unendlicher Verdünnung für die molekulare Gefrierpunktsdepression der Wert 37·0 ergiebt, der völligen Dissociation entsprechend, und mit wachsender Konzentration die gefundenen Zahlen langsam bis zu dem Werte 18·5 fallen. Für Salze vom Typus $M^{II} R_2^I$ würde der Wert für niedrigste Konzentration 55·5 betragen und von diesem ausgehend ebenfalls ein Sinken bis zu dem Werte 18·5 zu beobachten sein müssen. In entsprechender Weise müssten sich die Molekulardepressionen für Salze höher wertiger Metalle mit einwertigem Anion verhalten. Diese Forderungen der Theorie sind in keinem der bisher untersuchten Fälle quantitativ bestätigt gefunden. Vielmehr liegen die ermittelten Zahlen, abgesehen von den Werten für extreme Verdünnung, meist höher, als zu erwarten ist; der Dissociationsgrad nimmt demnach langsamer ab, als es die Theorie verlangt. Auf besonders eklatante Fälle dieser Art ist bereits von Arrhenius[2]), später von Loomis[3]) und neuerdings von Jones und Chambers[4]), sowie von Chambers und

[1]) Journ. of Phys. Chem. **5**, 339 (1901). [2]) Diese Zeitschr. **2**, 491 (1888).
[3]) Wied. Ann. **57**, 508 (1896). [4]) Americ. Chem. Journ. **23**, 89 (1900).

Frazer[1]) hingewiesen worden. Die zuletzt genannten Autoren fanden beim Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Strontiumchlorid, Baryumchlorid, bei den entsprechenden Bromiden, sowie bei der Phosphorsäure, der Salzsäure, dem Natriumacetat, Kadmiumjodid, Strontiumjodid und Zinkchlorid mit wachsender Konzentration anfänglich ein Sinken der Werte für die Molekulardepression, wie es nach der Theorie zu erwarten ist. Bei weiterer Steigerung der Konzentration machte sich indessen ein mehr oder weniger ausgeprägtes Steigen der Werte bemerkbar. Das Minimum liegt etwa bei 0·1—0·5-normal. Noch auffälliger werden diese Ergebnisse, wenn man erwägt, dass in gewissen Fällen für ziemlich konzentrierte Lösungen sogar Werte gefunden wurden, die diejenigen für vollständige Dissociation übertreffen. Für eine 0·5-norm. Lösung von Magnesiumbromid ergab sich für die molekulare Depression 58·4, während sich für völlige Dissociation 55·5 berechnet. Es würde dies also bedeuten, dass dieses Salz in einer halbnormalen Lösung in mehr als drei Ionen zerfallen ist, eine Folgerung, deren Absurdität auf der Hand liegt. Die naheliegende Deutung der Erscheinung durch Hydrolyse kann in anbetracht des Verlaufs der Kurve nicht befriedigen.

Wenn es auch von vornherein wenig aussichtsreich erscheint, diese auffallenden Ergebnisse durch prinzipielle Fehler der kryoskopischen Methode zu erklären — bereits Arrhenius[2]) hat diesen Versuch für nicht zulässig erklärt —, so war es doch bei der Wichtigkeit der vorliegenden Frage erwünscht, den kryoskopischen Befund in einer von jener Methode experimentell unabhängigen Weise zu prüfen. Es erschien dazu die Bestimmung der Dampfdrucke einiger der fraglichen Lösungen bei niedriger Temperatur geeignet. Wenn auch durch diese Bestimmungen keine exakten, sondern nur orientierende Resultate geliefert werden können, so lassen sie doch einen qualitativen Vergleich zu, und auf einen solchen kommt es vorläufig nur an.

Von einer Reihe anorganischer Verbindungen hat Dieterici[3]) die Dampfdrucke bei 0° mit einer unerreichten Genauigkeit gemessen[4]) und

[1]) Americ. Chem. Journ. **23**, 512 (1900). [2]) Diese Zeitschr. **2**, 496 (1888).

[3]) Wied. Ann. **62**, 616 (1897); **67**, 859 (1899).

[4]) Während des Druckes dieser Arbeit erschien eine Publikation von A. Smits: „Über den Verlauf des Faktors *i* bei mässig verdünnten wässerigen Lösungen als Funktion der Konzentration." Diese Zeitschr. **39**, 385 (1902). Von den Resultaten der dort veröffentlichten sehr exakten Dampfdruck- und Siedepunktmessungen ist für die vorliegende Arbeit besonders die Konstatierung der Minima von *i* für $NaCl$ und H_2SO_4, das konstante starke Fallen der Werte für KNO_3 und das langsame Steigen der Werte für Rohrzucker (vergl. die vorliegende Arbeit S. 31, Anm. [1]), sowie ferner die bewiesene qualitative Übereinstimmung von Siedepunkts-, Gefrier-

ein dem kryoskopischen im allgemeinen ähnliches Verhalten gefunden. Da nach dem Gesagten gerade die Erdalkalimetallchloride von besonderem Interesse erscheinen, habe ich meine Untersuchung auf Calcium-, Strontium- und Baryumchlorid ausgedehnt. Der Wahl des Konzentrationsbereiches der Lösungen ist durch die mögliche Genauigkeit der Methoden zur Bestimmung der Dampfdrucke eine Grenze gesetzt. Dieterici hat Konzentrationen von 0·1—1·0-normal verwendet. Da für eine gleiche Versuchsanlage, wie die Dietericische, in einem chemischen Institut nicht die Hilfsmittel zu Gebote stehen, habe ich versucht, die von Ostwald[1]) angegebene, von Walker ausgearbeitete Methode auf Lösungen von der gleichen Konzentration anzuwenden. Diese Methode beruht bekanntlich darauf, dass man durch zwei hintereinander geschaltete, mit der zu untersuchenden Lösung gefüllte Kaliapparate Luft streichen lässt, die sich hierbei so weit mit Wasserdampf sättigt, als dem Dampfdrucke der Lösung entspricht. Diese Luft tritt dann in einen mit reinem Wasser gefüllten, gewogenen Kaliapparat, nimmt dort noch so viel Wasser auf, als durch die Differenz des Dampfdruckes über der Lösung und dem des reinen Wassers bei der Versuchstemperatur bedingt ist, und giebt schliesslich ihren gesamten Wassergehalt in einem gewogenen, mit Schwefelsäure-Bimsstein gefüllten U-Rohre ab. Die Gewichtsabnahme des mit Wasser gefüllten Apparates, dividiert durch die Gewichtszunahme des Absorptionsgefässes, ergiebt dann sofort die relative Dampfdruckverminderung über der Lösung. Es ist klar, dass man bei verdünnten Lösungen, deren Dampfdruck von dem des reinen Wassers nicht sehr verschieden ist, die Gewichtsdifferenz des mit Wasser gefüllten Kaliapparates vor und nach dem Durchleiten der Luft und dadurch die Genauigkeit der Bestimmung durch eine längere Versuchsdauer steigern kann, vorausgesetzt, dass es gelingt, die Fehlerquellen, welche bei langen, bis zu 70 Stunden dauernden Versuchen natürlich besonders bemerkbar werden, genügend auszuschliessen.

Von diesen kommt in erster Linie Ungleichheit in der Temperatur in Betracht. Um diese thunlichst zu vermeiden, wurden die Versuche in einem grossen Thermostaten vorgenommen, welcher die Temperatur innerhalb eines Zehntelgrades konstant hielt. Als Versuchstemperatur wurde 25° gewählt in der Annahme, dass zwischen dieser Temperatur und der der kryoskopischen Bestimmungen keine so tiefgreifende Ände-

---

punkts- und Dampfdruckresultaten interessant. Sie bilden eine sehr willkommene Ergänzung der im vorliegenden benutzten Litteratur.

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie **1**, 713 (1891). — Walker, Diese Zeitschr. **2**, 602 (1888). — Vergl. auch Will und Bredig, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1084 (1889).

rung in der Beschaffenheit der Lösung statthaben kann, dass sie einen qualitativen Vergleich ausschlösse. Die Anordnung der Apparate und die Vorrichtung zum Durchsaugen von Luft war die Walkersche; nur passierte die Luft zum Temperieren vor dem Eintritt in den ersten Kaliapparat eine in dem Thermostaten hängende Bleischlange. Das ganze System von Apparaten befand sich unterhalb des Wasserniveaus mit Ausnahme des entsprechend längeren Zuleitungsrohres des vordersten Kaliapparates und des hintersten Ableitungsrohres des Absorptionsgefässes, welche die Verbindung mit der Bleischlange einerseits, mit der durch einen Quetschhahn zu regulierenden Saugvorrichtung andererseits vermittelten. Die unter Wasser liegenden Schlauchverbindungen waren sorgfältig durch Ligaturen gedichtet. Besonders wichtig ist es, wie bereits Walker betont, die horizontal liegenden Zuleitungsröhren der Apparate völlig frei von Staub und Feuchtigkeit zu halten [1]), weil sich sonst dort infolge von Oberflächenwirkung unkontrollierbare Mengen von Wasser kondensieren. Gleichzeitig waren stets zwei derartig zusammengesetzte Apparate in Betrieb. Nach Schluss des Luftdurchleitens wurde der Apparat auseinandergenommen, durch Abspülen mit Wasser — im Notfalle unter Zuhilfenahme von etwas verdünnter Salzsäure — gereinigt, durch Abspritzen mit Alkohol und Äther, sowie sehr sorgfältiges Abwischen mit einem feinen Tuche getrocknet und gewogen.

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsresultate mit Auslassung der mit groben Versuchsfehlern behafteten Werte gegeben. Es bezeichnet:

g die Gramme Substanz in 100 g Wasser,
Mol die Anzahl g-Moleküle in 1000 g Wasser,
z die Zunahme im Gewicht des Absorptionsrohres in Grammen,
a die Gewichtsabnahme des mit reinem Wasser gefüllten Kaliapparates in Grammen,
$\frac{a}{z}$ die relative Dampfdruckerniedrigung.
$\frac{a}{z} \cdot \frac{m \cdot 100}{18 \cdot g}$ die molekulare Dampfdruckerniedrigung.

Um anschauliche und mit den kryoskopischen Daten vergleichbare Zahlen zu haben, wurden aus den vorliegenden Bestimmungen die Molekulargewichte nach der Formel: $m = \frac{g \cdot M \cdot (z - a)}{100 \cdot a}$ [2]) berechnet. M bedeutet das Molekulargewicht des Wassers im Gaszustande gleich 18.

[1]) Man erreicht dies mit einiger Sorgfalt durch Auswischen der betreffenden Röhren mit Hilfe eines ganz feinporigen estompeartig zusammengerollten Schwammes.
[2]) Vergl. Will und Bredig, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1084 (1889).

Nr.	Versuchsdauer in Stunden	g	Mol	z	a	$\frac{a}{z}$	$\frac{a}{z}\,\frac{m.100}{18\,g}$ Mittel	Molekulargewicht	Molekulargewicht kryoskopisch[1]
				Calciumchlorid, 110·9.					
1	70	2·112	0·1905	1·3948	0·0140	0·0100	2·98	37·5	42
2	38	3·687	0·3324	1·2736	0·0209	0·0164	2·73	39·9	40·0
3	"	"	"	1·4811	0·0242	0·0163			
4	24	7·478	0·6743	0·5097	0·0169	0·0332	2·70	39·6	38
5	"	"	"	0·1911	0·0062	0·0324			
6	27	12·198	1·100	0·7087	0·0426	0·0601	2·96	35·2	33[2])
7	"	"	"	0·4605	0·0264	0·0573			
				Strontiumchlorid, 158·5.					
1	44	2·044	0·1289	0·9391	0·0078	0·0083(1)	3·71	42·5	60
2	"	"	"	1·3271	0·0118	0·0088(9)			
3	29	3·685	0·2272	1·1818	0·0174	0·0147	3·37	46·4	60
4	37	"	"	1·2572	0·0170	0·0135			
5	37	4·837	0·3052	1·3169	0·0289	0·0219	3·93	39·4	59
6	48	"	"	1·1380	0·0243	0·0214			
7	45	4·965	0·3133	1·1712	0·0242	0·0207	3·67	42	59
8	20	10·215	0·6445	0·4952	0·0179	0·0361	3·12	49	56
9	19	"	"	0·5291	0·0192	0·0363			
				Baryumchlorid, 208·3.					
1	36	2·703	0·1298	1·2118	0·0144	0·0119	4·92	42·2	80
2	"	"	"	1·3830	0·0152	0·0110			
3	39	6·130	0·2943	1·8545	0·0280	0·0151	2·91	70·9	80
4	"	"	"	1·1705	0·0182	0·0156			
5	21	8·754	0·4203	0·4422	0·0095	0·021(5)	2·97	69	78
6	"	"	"	0·3200	0·0075	0·023(4)			
7	20	20·645	0·9911	0·5864	0·0289	0·0493	2·79	70·9	72[2])
8	"	"	"	0·3693	0·0183	0·0504			
9	22	20·708	0·9941	0·4500	0·0224	0·0498	2·77	71·1	72[2])

[1]) Nach den Bestimmungen von Jones und seinen Mitarbeitern: Amer. Chem. Journ. 23. 93 ff. (1900).

[2]) Extrapolierter Wert.

Wie man aus den Tabellen ersieht, stimmen in den meisten Fällen die Werte für $\frac{a}{s}$ unter sich recht leidlich überein. Die Abweichungen steigen höchstens bis zu 10%, bleiben aber in den weitaus meisten Fällen bedeutend darunter. Die Werte für die molekulare Dampfdruckerniedrigung schwanken im allgemeinen unregelmässig, wie dies auch vielfach aus den Dietericischen Messungen hervorgeht. Die daraus berechneten Molekulargewichte verhalten sich entsprechend; beim Calciumchlorid stimmen sie ziemlich gut auf die Formel $\frac{CaCl_2}{3}$; interessant und sehr bemerkenswert ist, dass sich bei einer Konzentration von 0·3-normal ein Maximum für das Molekulargewicht herausstellt. Beim Strontiumchlorid sind im allgemeinen niedrigere Werte gefunden, als sie theoretisch möglich sind. Die Zahlen, welche sich für Baryumchlorid ergeben haben, stimmen gut auf den dritten Teil des Wertes für $BaCl_2$ mit Ausnahme des ersten. In der letzten Kolumne sind die entsprechenden kryoskopischen Daten gegeben. Ich bin mir wohl bewusst, dass ein derartiger Vergleich insofern manchem Einwand begegnen kann, als die Dampfdruckmethode der kryoskopischen experimentell weit unterlegen ist und schliesse mich in dieser Frage durchaus den diesbezüglichen Äusserungen von Dieterici[1]) an. Indessen kann ich nicht umhin, die Übereinstimmung zu betonen, wie sie besonders beim Calciumchlorid und den letzten Messungen am Baryumchlorid zu Tage tritt. In den verdünntesten untersuchten Lösungen zeigt sich, wie dies schon früher gefunden wurde und, wie besonders Abegg[2]) betont hat, eine grössere Diskrepanz zwischen den Resultaten beider Methoden, die nicht durch zufällige Versuchsfehler erklärt werden darf. Jedenfalls ist ersichtlich, dass bei den kryoskopisch so ganz abnormen Erdalkalimetallchloriden sich aus Dampfdruckbestimmungen bei niedriger Temperatur Werte von etwa der gleichen Grösse, wie aus Gefrierpunktsbestimmungen ergeben, und dass sie, wie jene, keinen bestimmten Gang erkennen lassen, der auf einen Rückgang der Dissociation mit wachsender Konzentration schliessen liesse. Die Realität der diskutierten kryoskopischen Ergebnisse steht also ausser allem Zweifel.

Die nächstliegende Aufgabe bestand in der Beschaffung des kryoskopischen Versuchsmaterials. Es erwies sich wünschenswert, eine Reihe älterer Bestimmungen zu wiederholen, da dieselben zum Teil unter sehr verschiedenen Arbeitsbedingungen ausgeführt waren und zum Teil in anderen, als den von mir gewählten Konzentrationsbereichen liegen. Die

[1]) Wied. Ann. **67**, 868 (1899). [2]) Wied. Ann. **64**, 500 (1898).

Konzentration meiner Lösungen ergab sich aus dem Zwecke der Arbeit, die Abweichungen in stärkeren Lösungen zu untersuchen, und lag daher durchschnittlich zwischen 0·04 und 0·6-normal; in besonders interessanten Fällen wurden noch weitere Grenzen gewählt.

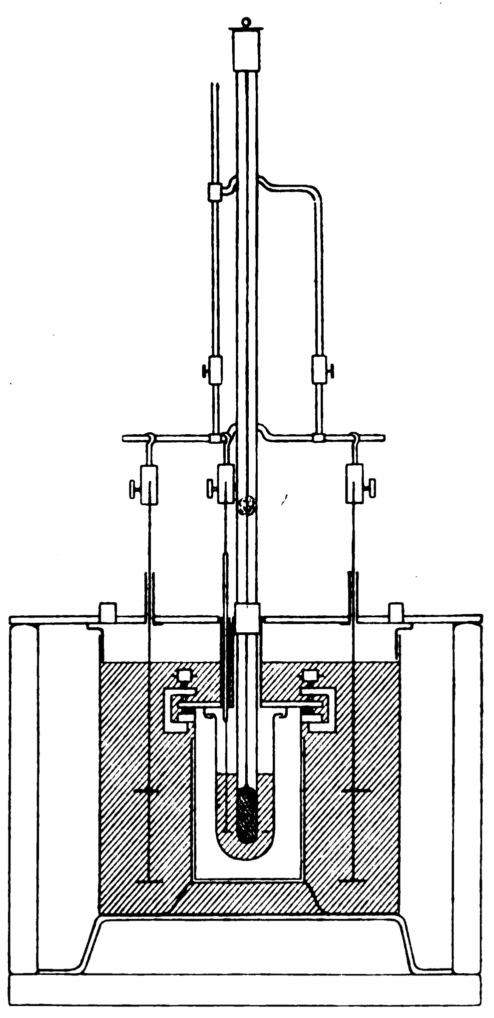


Fig. 1.

Bei der Wahl der Methode musste daher in anbetracht der ziemlich erheblichen Depressionen nicht so sehr auf eine Temperaturmessung von höchster Exaktheit Rücksicht genommen werden, als vielmehr darauf, die hauptsächlich durch die Arbeiten von Nernst[1]), Abegg[2]) und Raoult[3]) aufgedeckten Fehlerquellen bei der Temperatureinstellung zu vermeiden. Es konnte demgemäss von einer thermoelektrischen Temperaturmessung[4]) abgesehen und ein Kryoskop benutzt werden, das in wesentlichen Stücken dem von Nernst und Abegg angegebenen gleicht. Da die Resultate kryoskopischer Messungen, wie die Arbeiten der letzten Jahre beweisen[5]), in hohem Masse von der Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln abhängig sind, so ist es unerlässlich, die Einzelheiten des benutzten Apparates und der innegehaltenen Arbeitsweise genau zu beschreiben.

---

[1]) Nernst und Abegg, Diese Zeitschr. **15**, 681 (1894).

[2]) Diese Zeitschr. **20**, 207 (1896). [3]) Diese Zeitschr. **27**, 617 (1898).

[4]) Hausrath, Inaugural-Dissertation Göttingen 1901.

[5]) Vergl. z. B. die Kritik kryoskopischer Methoden durch Abegg, Wied. Ann. **64**, 486 (1898).

In Fig. 1 ist das benutzte Kryoskop in Seitenansicht abgebildet. In einem durch Filzplatte und Filzumwickelungen isolierten, cylindrischen, als Luftmantel dienenden Blechgefässe von 30 cm Durchmesser und 25 cm Höhe ruht auf einem 5 cm hohem Fusse das Kältebad, ein ebenfalls cylindrisches, 20 cm hohes Blechgefäss von 22 cm Durchmesser. In diesem ist auf einem festgelöteten Fuss ein durch Streben und Einfassung aus starkem Kupferblech gestützter Cylinder aus Messingdrahtnetz angebracht, der dem Gefriermantel als Führung dient. Der Gefriermantel misst 12 cm in der Höhe und 8 cm im Durchmesser, ist aus starkem Kupferblech angefertigt und trägt einen mit vier Schrauben verschliessbaren Deckel. Zwischen Deckel und dem horizontalen, besonders starken Rand des Gefriermantels liegt eine Gummidichtung. Die Konstruktion des Deckels weicht infolge der gleich zu beschreibenden Arbeitsweise von der Abeggschen ab. Das eigentliche gläserne Gefriergefäss von 10 cm Höhe und 4·5 cm Weite[1]) hängt nämlich in zwei über den Rand des Gefässes greifenden, an der Innenseite des Deckels angebrachten Blechstreifen. Durch eine Drehung um 90° kommen diese Blechstreifen so zu stehen, dass sie zwei im Rande des Glasgefässes ausgesparten Lücken gegenüber liegen; der Deckel kann also ähnlich, wie der einer Theekanne vom Gefriergefässe abgehoben werden. Für das Thermometer und für die Rührvorrichtung ist je ein cylindrisches Rohr von 6 cm Höhe im Deckel angebracht. Eine dritte, in der Zeichnung nicht dargestellte Röhre dient zum Einpipettieren der Lösung. Durch die Rührvorrichtung wird gleichzeitig der Inhalt des eigentlichen Gefriergefässes wie der des Kältebades in Bewegung gesetzt. In ersterem wurde ein Platinrührer verwendet, dessen Stiel zur Isolierung zum Teil aus Glas besteht, im Kältebade ein Rührer mit zwei übereinander liegenden Rührerblättern aus Zinkblech, wodurch bei gleicher Amplitude des Rührens eine genügende Durchmischung des grossen Kältebades erzielt wurde. Die Blätter der Rührer waren in derselben Weise gearbeitet, wie es Jones[2]) beschreibt. Das Kältebad verschliesst ein Deckel (Fig. 2) mit zwei Henkeln, einem Tubus für das Thermo-

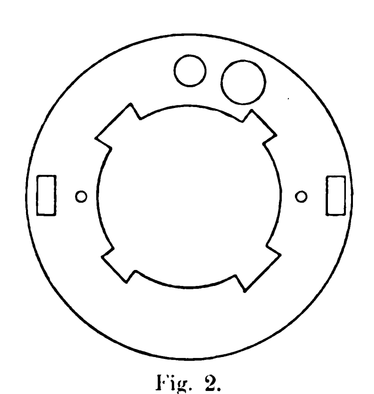


Fig. 2.

[1]) In diesem Gefriergefäss konnten 80–100 g Lösung zum Gefrieren gebracht werden.

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 531 (1893).

meter und einem zweiten zum Einfüllen von Kochsalz, einer grösseren Öffnung in der Mitte, die ein Herausheben des Gefriermantels gestattet, sowie zwei kurzen Röhren, die dem Rührer als Führung dienen. Die Konstruktion des Rührergestänges ist aus der Zeichnung ersichtlich. Das Thermometer wurde durch ein einfaches Klopfwerk, das aus einer auf einer rotierenden Axe festgelöteten Uhrfeder mit zwei kleinen Hämmern aus Kork besteht, in beständiger leiser Erschütterung gehalten. Rührer und Klopfwerk wurden durch einen Heissluftmotor betrieben. Der ganze Apparat wird nach oben durch eine aus zwei Teilen bestehende Filzplatte mit den erforderlichen Löchern für die Henkel des Kältebaddeckels, die Rührerführungen, die Thermometer und die Einfüllröhre abgeschlossen.

Zur Temperaturmessung, sowohl im eigentlichen Gefriergefässe, wie im Kältebade wurden Beckmannsche in $^1/_{100}{}^0$ geteilte Thermometer verwendet, deren Nullpunktsdifferenz selbstverständlich wiederholt kontrolliert wurde. Die Gefrierpunkte wurden auf Tausendstelgrade, die Aussentemperatur auf Hundertstelgrade abgelesen. Beide Thermometer wurden, wenn sie nicht in Gebrauch waren, bis zum Beginn der Skala in Eis verpackt aufbewahrt. Der Gefrierpunkt des reinen Wassers wurde vor jeder Versuchsserie neu ermittelt. Da die Versuche zum Teil bei hoher Sommertemperatur ausgeführt werden mussten, so war natürlich nach längerem Aufbewahren ein geringes Steigen des Nullpunktes infolge Überdestillierens von Quecksilber aus dem Reservoir in die Thermometerkugel zu beobachten. Ein völliges Einpacken der Thermometer in Eis hätte dies verhindert, es weist sich aber nach den Erfahrungen anderer Autoren [1]) als unzweckmässig, weil während des Versuches die Thermometerskala der Aussentemperatur ausgesetzt ist, und der dortige Teil der Kapillare störende elastische Nachwirkungen zeigt.

Die Ausführung der Bestimmungen wird wesentlich erleichtert, wenn sich zwei Beobachter in die Hände arbeiten können; sie war die folgende: Zunächst wurde eine möglichst konzentrierte Mutterlösung hergestellt, ihre Dichte, wenn möglich bei 0° [2]), mittels der Mohrschen Wage auf drei Dezimalen bestimmt und, falls notwendig, analysiert. Die Lösung wurde in eine etwa 30 ccm fassende, roh graduierte Einfüllpipette von der üblichen Form mit senkrechter, nicht schräger, ziemlich langer durch das Einfüllrohr des Deckels reichender Kapillare, gefüllt und die Pipette gewogen. Inzwischen wurde das Kältebad — ein Brei

---

[1]) Loomis, Diese Zeitschr. **32**, 579 (1900).

[2]) Bei gewissen Substanzen, deren Löslichkeit einen hohen Temperaturkoëffizienten besitzt, war dies nicht möglich.

von fein zerstampftem, gewaschenem Eis und Leitungswasser — bereitet und in das dazu gehörige Gefäss so hoch eingefüllt, wie es die schraffierten Teile der Zeichnung andeuten. In diesem Kältebade wurden öfters vor den eigentlichen Bestimmungen die Nullpunkte beider Thermometer verglichen. Dann wurde die Temperatur des Bades durch etwas hinzupipettierte Kochsalzlösung 0·1—0·2°[1]) unter den Gefrierpunkt des reinen Wassers heruntergedrückt. Das Lösungsmittel, destilliertes Wasser, wurde auf zwei Dezimalen genau in das Gefriergefäss gewogen, in dieses der Platinrührer eingeführt und das Ganze mit Hilfe der bereits geschilderten Vorrichtung am Deckel des Gefriermantels befestigt; schliesslich wurde das Thermometer mit Hilfe eines Stopfens eingesetzt und das Wasser in einem mit Eis-Kochsalzmischung beschickten, gewöhnlichen Beckmannschen Kryoskop zum Gefrieren gebracht. Hierbei wurde durch Einimpfen die Unterkühlung bei 0·5° aufgehoben. Während dieser Arbeiten hing der Gefriermantel vermittelst zweier an seinem Rande angebrachter Metallzapfen, welche auf dem Deckel des Kältebades auflagen, in der Kältemischung. War im eigentlichen Gefriergefässe das Gleichgewicht zwischen Eis und Wasser eingetreten, so wurde das Gefriergefäss mit samt dem Deckel schnell in den so vorbereiteten Kältemantel eingesetzt, der Deckel mit den vier Schrauben festgeschraubt und der Gefriermantel nebst Inhalt in das Kältebad eingesenkt. Die in der Ansicht des Deckels bemerkbaren vier Ausschnitte der inneren Öffnung dienten dazu, den vorstehenden Schrauben, sowie den erwähnten Metallzapfen beim Einsenken Durchlass zu gewähren. Der Cylinder aus Messingdraht verhinderte das Eindringen von Eisstückchen in den Raum unterhalb des Gefriermantels, so dass also dieser nach dem Einsenken unmittelbar auf dem Fusse in der richtigen Höhe aufstand. Hierauf wurde der Platinrührer am Gestänge befestigt, die Filzplatten aufgelegt und Rührwerk, sowie Klopfer in Thätigkeit gesetzt. Die Rührgeschwindigkeit war ziemlich gross, aber konstant. Sie wurde bei den meisten Ablesungen notiert und betrug etwa 16 Hübe in 10 Sekunden. War Temperaturkonstanz erreicht, so wurde Lösung einpipettiert, die Pipette zurückgewogen, Kältemantel nebst Inhalt herausgehoben, der Deckel mit dem eigentlichen Gefriergefässe abgeschraubt, das Eis in demselben aufgetaut und in dem kleinen Kryoskope von neuem ein Gleichgewicht zwischen Eis und Lösung in genau derselben Weise hergestellt, wie für

[1]) Diese Differenz von Aussentemperatur und Gefriertemperatur erweist sich als zweckmässig, wenn man erreichen will, dass im eigentlichen Gefriergefässe Konvergenztemperatur und Gefriertemperatur möglichst nahe zusammenfallen. Vgl. auch Raoult, Diese Zeitschr. **27**, 617 (1898).



reines Wasser beschrieben. Inzwischen wurde die Aussentemperatur des Bades um die zu erwartende Depression vermindert; es gelingt dies bei einiger Übung auch bei grossen Depressionen schnell und genau durch Hinzupipettieren einer gesättigten, stark gekühlten Kochsalzlösung — nötigenfalls nach vorherigem Abhebern von etwas Schmelzwasser. Darauf wurde der Apparat wieder zusammengesetzt und der Gefrierpunkt der Lösung ermittelt. Ein jedesmaliges Neugefrierenlassen der Lösung vor jeder Bestimmung erwies sich bei meiner Arbeit als unbedingt nötig, da bei dem Eintragen von Lösung zumal bei den späteren Bestimmungen jeder Versuchsserie der im Gefriergefässe vorhandene Eisvorrat aufgezehrt oder so stark verringert wurde, dass eine genaue Temperatureinstellung unmöglich war. Auch wurde auf diese Weise das lästige Einpipettieren stark unterkühlter Lösungen, wie es die Abeggsche Arbeitsweise nötig macht, vermieden; ganz abgesehen davon, dass man durch Wägen natürlich genauere Daten erhält, als durch Abmessen der Lösung. Wenn auch die Arbeitsweise hierdurch wesentlich kompliziert wird, so gelingt es doch zwei Beobachtern bequem, an einem halben Tage eine Serie von fünf Gefrierpunktsbestimmungen auszuführen. Am Schlusse einer Bestimmungsreihe wurde der ganze Apparat auseinander genommen, die Thermometer in Eis verpackt und die Dichte der letzten Lösung ermittelt.

Um die gesamte Arbeitsweise noch mehr zu veranschaulichen, gebe ich im folgenden einen Auszug aus meinem Laboratoriumsjournal für die Bestimmung von Zinkchlorid.

Thermometervergleich: Thermometer Nr. I: 4·09°,
„ Nr. II: 3·98°,
Diff. 0·11°.

Gehalt der Mutterlösung: 49·63% $ZnCl_2$; $\sigma_0 = 1·541$.
Angewendete Mengen Mutterlösung: 0·4393; 1·8269; 7·4507; 10·7417; 14·7762 g.
Lösungsmittel: 80·13 g Wasser.

	Gefrierpunkt	Aussentemperatur	Zeit	Rührergeschwindigkeit in 10 Sek.	Diff. gegen die Aussentemp.
	4·101°	3·80°	9 5	16	0·19
	4·099	3·80	9 10	„	„
	4·099	3·80	9 15	„	„
	4·099	3·80	9 20	„	„
1.	4·002	3·73	9 45	16	0·16
	4·000	3·73	9 40	„	„
	3·999	3·73	9 45	„	„
	3·998	3·73	9 50	„	„
	3·998	3·73	9 55	„	,

	Gefrierpunkt	Aussentemperatur	Zeit	Rührergeschwindigkeit in 10 Sek.	Diff. gegen die Aussentemp.
2.	3·693	3·40	10 15	16	0·18
	3·694	3·40	10 20	"	"
	3·693	3·40	10 25	"	"
3.	2·473	2·21	10 45	15	0·15
	2·470	2·22	10 50	14	0·14
	2·470	2·22	10 55	16	0·14
	2·470	2·23	11 00	16	0·13
4.	1·770	1·51	11 15	15	0·15
	1·760	1·51	11 20	15	0·14
	1·759	1·51	11 25	16	0·14
	1·758	1·52	11 30	16	0·13
	1·759	1·53	11 35	14	0·12
5.	0·899	0·69	11 52	16	0·09
	0·886	0·68	12 20	16	0·10
	0·886	0·68	12 25	16	0·10

Dichte der letzten Lösung $\sigma_0 = 1·074$.

Die folgenden Tabellen enthalten zunächst die Messungen, welche dazu dienen sollen, den Einfluss, welchen das Kation auf die Gestalt der Gefrierpunktskurve ausübt, klar zu legen; sie enthalten die sämtlichen untersuchten Chloride. Weitere Tabellen bringen die Messungen an einigen Bromiden, sowie verschiedener Salze mit gleichem Kation und wechselndem Anion. Die Litteraturangaben unter dem Text machen keineswegs auf Vollständigkeit Anspruch und beziehen sich nur auf solche neuere Arbeiten, in denen Serien von Versuchsresultaten gegeben sind. Es bezeichnet:

- n den Normalgehalt der Lösung auf 1000 g Lösungsmittel bezogen. Der Bequemlichkeit halber sind diese Werte mit 10 multipliziert;
- σ die Dichte der Lösung[1]);
- d die beobachtete Depression des Gefrierpunkts;
- m das Molekulargewicht berechnet mit der Konstante für Wasser gleich 18·5;
- k die molekulare Gefrierpunktsdepression.

[1]) Die Dichten der Lösungen wurden aus der Dichte der Mutterlösung unter der Annahme berechnet, dass eine Volumveränderung beim Vermischen der Mutterlösung mit dem Wasser zu vernachlässigen sei; der letzte berechnete Wert stimmt meistens leidlich mit dem in Klammern darunter gesetzten, direkt ermittelten. Eine Anzahl von Dichten ist nachträglich von Dr. J. Meyer so bestimmt worden, dass die konzentrierteste und die verdünnteste Lösung gemessen und die dazwischen liegenden Werte interpoliert wurden.

Kryoskopische Messungen.

Gemeinsam mit **Julius Meyer.**

I. Alkalichloride.

1. Cäsiumchlorid, 168·45.

Präparat von Merck; über Schwefelsäure getrocknet.

n	σ	d	m	k
0·952	1·013	0·338	87·8	35·5
2·366	1·031	0·797	92·5	33·7
[3·690	1·049	1·246	92·3	33·8]
5·351	1·073	1·745	95·55	32·6
6·930	1·088	2·240	96·4	32·3

2. Rubidiumchlorid, 120·85.

Präparat von Merck; über Schwefelsäure getrocknet.

n	σ	d	m	k
1·095	1·010	0·379	64·6	34·6
2·404	1·022	0·812	66·2	33·8
4·061	1·038	1·347	67·4	33·2
5·866	1·044	1·927	68·2	32·8
7·608	1·071	2·483	68·5	32·6

3. Kaliumchlorid[1]. 74·60.

Analysenreines Präparat von Merck.

n	σ	d	m	k
0·283	1·001	0·099	39·5	35·0
1·3125	1·006	0·455	39·8	34·7
3·139	1·014	1·070	40·5	34·1
5·033	1·022	1·681	41·3	33·4
8·342	1·037 (1·040)	2·731	42·2	32·7

4. Ammoniumchlorid[2], 53·53.

Analysenreines Präparat von Merck.

n	σ	d	m	k
0·410	1·001	0·139	29·2	33·9
2·619	1·004	0·889	29·2	33·9
5·417	1·008	1·845	29·1	34·1
7·974	1·012	2·658	29·7	33·3
10·523	1·016 (1·019)	3·510	29·7	33·4

---

[1] Jones, Diese Zeitschr. **11**, 110 (1893). — Nernst und Abegg, Diese Zeitschr. **15**, 681 (1894). — Abegg, Diese Zeitschr. **20**, 223 (1896). — Wildermann, Diese Zeitschr. **15**, 337 (1894); **19**, 233 (1896). — Raoult, Diese Zeitschr. **27**, 617 (1898). — Loomis, Wied. Ann. **57**, 495 (1896).

[2] Jones, Diese Zeitschr. **11**, 110 (1893). — Loomis, Wied. Ann. **57**, 495 (1896).

5. Natriumchlorid[1]), 58·50.

Analysenreines Präparat von Merck.

n	*σ*	*d*	*m*	*k*
[0·513	1·002	0·175	31·7	34·1]
1·1685	1·005	0·406	31·2	34·7
2·350	1·009	0·808	31·5	34·4
4·239	1·018	1·449	31·7	34·2

6. Lithiumchlorid[2]), 42·48.

Präparat von Merck; aus den Chlorbestimmungen ergiebt sich der Gehalt an $LiCl$: 97·20%, 97·30%, 97·12%. Mittel: 97·20%.

n	*σ*	*d*	*m*	*k*
0·455	1·002	0·159	22·5	35·0
2·474	1·009	0·867	22·4	35·0
5·136	1·019	1·853	21·8	36·1
7·939	1·029	2·945	21·2	37·1

II. Chloride zweiwertiger Metalle.

7. Merkurichlorid, 271·2.

Analysenreines Präparat von Merck.

n	*σ*	*d*	*m*	*k*
0·1867	1·004	0·033	28(4)	18
0·4512	1·010	0·083	27(3)	18
0·6464	1·014	0·118	275	18·3
0·9230	1·021	0·168	276	18·2

8. Cuprichlorid[3]), 134·5,

Analysenreines Präparat von Merck;

in 100 g Lösung: 34·8%, bezw. 34·7% $CuCl_2$. Mittel: 34·75.

n	*σ*	*d*	*m*	*k*
0·350	1·004	0·171	50·9	48·9
1·337	1·016	0·643	51·7	48·1
3·380	1·039	1·662	50·6	49·2
5·369	1·062	2·736	48·8	51·0
7·149	1·094	3·800	46·8	53·2

9. Zinkchlorid[4]), 136·3.

Das analysenreine, trockene Präparat von Merck löste sich nicht klar in viel Wasser; durch Einleiten von Salzsäure in das geschmolzene, nahezu siedende Salz wurde es völlig von basischem Salz befreit. Die angewandte Lösung ergab folgende Analysen:

I. aus der Chlorbestimmung: 49·67%, 49·44%, 49·47%, 49·65%; 49·46% $ZnCl_2$.
II. „ „ Zinkbestimmung: 49·62%, 50·25% $ZnCl_2$. Mittel: 49·63.

[1]) Jones, Diese Zeitschr. **11**, 110 (1893). — Nernst und Abegg, Diese Zeitschr. **15**, 688 (1894). — Abegg, Diese Zeitschr. **20**, 220 (1896). — Raoult, Diese Zeitschr. **27**, 617 (1898). — Loomis, Wied. Ann. **51**, 500 (1894). — Hausrath, Dissertation Göttingen 1901. — Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **5**, 353 (1901).

[2]) Loomis, Wied. Ann. **60**, 523 (1897).

[3]) Isaachsen, Diese Zeitschr. **8**, 145 (1891).

[4]) Jones, Diese Zeitschr. **11**, 529 (1893). — Chambers und Frazer, Amer. Chem. Journ. **23**, 516 (1900).

n	σ	d	m	k
0·199	1·002	0·101	49·7	50·7
0·821	1·008	0·406	51·0	49·5
3·234	1·032	1·629	50·1	50·4
4·572	1·045	2·340	49·3	51·2
6·298	1·058	3·213	49·4	51·0

10. Manganochlorid, 125·90.
Analysenreines Präparat von Merck.

n	σ	d	m	k
0·382	1·005	0·187	47·6	49·0
1·425	1·016	0·693	47·9	48·6
3·081	1·035	1·545	46·45	50·1
4·925	1·056	2·581	44·4	52·4
6·3665	1·073	3·461	42·85	54·4

11. Nickelochlorid, 129·6.
Präparat von Merck, umkrystallisiert, gelöst und elektrolysiert:
18·82%, 18·76% $NiCl_2$. Mittel: 18·79%.

n	σ	d	m	k
0·218	1·003	0·110	47·4	50·6
0·638	1·009	0·312	49·0	48·9
1·708	1·023	0·839	48·8	49·1
2·743	1·036	1·370	48·0	49·95
3·903	1·051	2·030	46·1	52·0

12. Kobaltochlorid, 129·9.
Präparat von Merck, umkrystallisiert, gelöst und die Lösung elektrolysiert:
27·90%, 27·62% $CoCl_2$. Mittel: 27·76%.

n	σ	d	m	k
0·276	1·004	0·139	47·7	50·3
1·094	1·014	0·538	48·85	49·2
2·369	1·031	1·192	47·8	50·3
3·471	1·046	1·793	46·5	51·65
4·399	1·058	2·331	45·35	53·0

13. Ferrochlorid[1]), 126·9.
Analysenreines Präparat von Merck, gelöst, filtriert und die Lösung analysiert:
20·71%, 20·59% $FeCl_2$. Mittel: 20·65%.

n	σ	d	m	k
0·256	1·003	0·133	45·1	52·0
0·8775	1·012	0·452	45·6	51·5
1·863	1·026	0·955	45·8	51·3
3·050	1·043	1·614	44·4	52·9
3·994	1·056	2·169	43·2	54·3

[1]) Ferrochlorid wurde, um Oxydation möglichst zu verhindern, im Wasserstoffstrome untersucht; es wurde während der Versuchsreihe, selbstverständlich auch während der Nullpunktsbestimmung durch eine Kapillare, welche etwas unterhalb des Flüssigkeitsniveaus endete, gekühlter Wasserstoff eingeleitet. Nach Beendigung der Versuche waren irgend erhebliche Mengen von Ferriionen analytisch nicht nachweisbar.

III. Bromide.

14. Aluminiumbromid, 266·98.

Präparat von Merck; enthält Spuren von Eisen; aus der Brombestimmung ergab sich der Gehalt der Mutterlösung an: 35·31%, 35·17% $AlBr_3$. Mittel: 35·24%.

n	*σ*	*d*	*m*	*k*
0·078	1·001	0·011	35(0)	14
0·559	1·008	0·065	42(5)	12
1·971	1·028	0·211	461·5	10·7
3·270	1·046	0·350	461	10·7
4·355	1·061	0·467	460·5	10·7
	(1·062)			

15. Cupribromid[1]), 223·5.

Kahlbaumsches Präparat; aufgelöst, filtriert und eingedampft; die erhaltene tiefbraune Lösung liess sich, ohne Trübung zu zeigen, verdünnen. Die Elektrolyse ergab in 100 g Lösung: 42·50%, 42·52% $CuBr_2$. Mittel: 42·51% $CuBr_2$.

n	*σ*	*d*	*m*	*k*
0·242	1·005	0·124	80·6	51·3
0·817	1·016	0·418	80·8	51·2
2·255	1·044	1·187	78·6	52·65
3·822	1·074	2·103	75·2	55·0
6·003	1·115	3·536	70·2	58·85
	(1·120)			

IV. Kaliumsalze.

16. Kaliumsulfocyanat, 97·25.

Analysenreines Präparat von Merck.

n	*σ*	*d*	*m*	*k*
0·5875	1·003	0·205	51·6	34·9
2·407	1·010	0·803	53·9	33·4
4·423	1·019	1·447	55·0	32·7
6·425	1·027	2·064	56·0	32·1
8·5055	1·036	2·686	57·0	31·6
	(1·040)			

17. Kaliumcyanid, 65·19.

Analysenreines Präparat von Merck.

n	*σ*	*d*	*m*	*k*
0·291	1·001	0·103	34·1	35·4
1·780	1·005	0·601	35·7	33·8
5·819	1·017	1·915	36·65	32·9
8·537	1·025	2·775	37·1	32·5
	(1·027)			

18. Kaliumbromid, 119·11.

Analysenreines Präparat von Merck.

n	*σ*	*d*	*m*	*k*
0·305	1·003	0·110	61·1	36·1
1·850	1·015	0·046	63·1	34·9
3·449	1·029	1·170	65·0	33·9

---

[1]) Isaachsen, Diese Zeitschr. 8, 145 (1891).

n	σ	d	m	k
5·737	1·047	1·918	65·9	33·4
6·801	1·055	2·242	66·8	33·0
	(1·055)			

19. Kaliumjodid, 166·00.

Analysenreines Präparat von Merck.

0·089	1·001	0·031	87·9	34·9
0·651	1·008	0·227	88·1	34·85
2·782	1·033	0·973	87·8	35·0
6·030	1·070	2·065	89·7	34·2
8·373	1·096	2·831	90·8	33·8

20. Kaliumfluorid, 58·15.

Präparat von Merck; *purissimum*.

0·581	1·003	0·202	30·9	34·8
1·773	1·008	0·595	32·05	33·6
5·324	1·023	1·792	32·0	33·7
9·363	1·041	3·168	31·8	33·8
	(1·044)			

V. Lithiumsalze.

21. Lithiumnitrat, 69·1.

Aus Kahlbaumschem Lithiumkarbonat dargestellt, über Schwefelsäure getrocknet und als Lithiumsulfat bestimmt. 100 g Lösung enthalten: 40·70%, 40·46% $LiNO_3$. Mittel 40·6% $LiNO_3$.

0·398	1·001	0·135	37·7	33·9
1·670	1·006	0·559	38·2	33·5
4·726	1·017	1·583	38·2	33·5
8·279	1·029	2·850	37·1	34·4
10·16	1·036	3·550	36·6	34·9

22. Lithiumbromid, 86·99.

Präparat von Merck.

Die Brombestimmung ergab: 97·54%, 97·45% $LiBr$. Mittel: 97·49%.

0·7845	1·005	0·292	43·3	37·2
2·838	1·017	1·054	43·3	37·1
6·442	1·039	2·504	41·4	38·9
9·138	1·058	3·631	40·5	39·7

23. Lithiumjodid, 133·88.

Präparat von Merck.

Die Jodbestimmung ergab: 79·73%, 79·75% LiJ. Mittel: 79·74%.

0·759	1·007	0·275	68·3	36·25
2·091	1·022	0·771	67·2	36·9
4·204	1·042	2·602	65·0	38·1
7·480	1·081	3·082	60·1	41·2

Diskussion der kryoskopischen Resultate.

In Fig. 3 sind die Kurven, welche die Untersuchung der Alkalimetallchloride ergeben hat, zusammengestellt. Die Kurven sind hier wie im folgenden so konstruiert, dass als Ordinate die Grösse *k*, als Abscisse die Normalität bezogen auf 1000 g Lösungsmittel multipliziert mit 10 eingetragen ist. Auf diese Weise wird ein von der jeweiligen Molekulargrösse unabhängiger Vergleich ermöglicht. Wie aus der Kurventafel erhellt, zeigen die Alkalimetallchloride nicht ein Verhalten, wie es dem Massenwirkungsgesetze entspräche; vielmehr ergiebt das Cäsiumchlorid, sowie das nur wenig von diesem verschiedene Chlorid des Rubidiums und des Kaliums eine nur äusserst wenig nach unten geneigte, das Natriumchlorid eine beinahe horizontale, das Lithiumchlorid eine ansteigende Kurve. Das Ammoniumchlorid ist dem Kaliumchlorid sehr

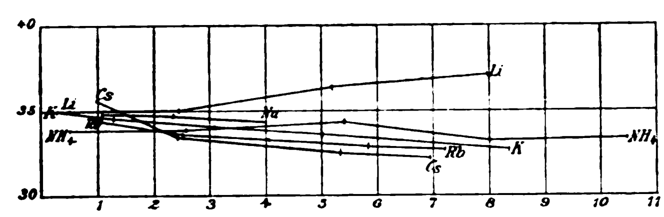


Fig. 3. Alkalimetallchloride, kryoskopisch[1]).

ähnlich: der letzte Wert liegt schon ein wenig höher, als der vorletzte, ein Verhalten, das auf ein weiteres Steigen der Werte mit wachsender Konzentration deutet. Auch beim Natriumchlorid wäre seiner Lage zwischen Ammoniumchlorid und Lithiumchlorid entsprechend bei steigender Konzentration ein gleiches Verhalten zu erwarten. Es zeigen sich also auch schon bei den Alkalimetallchloriden Andeutungen für das Vorhandensein eines Minimums der molekularen Gefrierpunktsdepression, wie dieses in so deutlicher Weise bei den Erdalkalien beobachtet worden ist. Ordnet man die Alkalichloride nach der Grösse der Abweichungen, die ihre Lösungen vom Massenwirkungsgesetze zeigen, so ergiebt sich die Reihenfolge *Cs*, *Rb*, *K*, NH_4, *Na*, *Li*.

In Fig. 4 finden sich die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen der Chloride zweiwertiger Metalle zusammengestellt. Die Werte für die Chloride der Erdalkalimetalle und des Magnesiums sind der Publikation von Jones[2]) entnommen. Da besonders die Anfänge der Kurven sehr

---

[1]) Der Deutlichkeit halber sind die Ordinatenwerte in einem etwas vergrösserten Massstabe gezeichnet.

[2]) Jones und Chambers, Americ. Chem. Journ. **23**, 89 (1900); vergl. auch Jones, Diese Zeitschr. **11**, 529 (1893); **12**, 623 (1893). — Loomis, Wied. Ann. **57**, 495 (1896); **60**, 523 (1897).

dicht zusammenfallen, sind, um die Darstellung einigermassen deutlich zu machen, die Ordinatenwerte in einem fünfmal grösseren Massstabe als die Abscissen gezeichnet. Gleichzeitig wird dadurch erreicht, dass Versuchsfehler, welche das Kurvenbild entstellen, besonders ins Auge fallen. Es ergiebt sich, dass die von uns untersuchten Körper: Cuprichlorid, Zinkchlorid, Manganochlorid, Nickelochlorid, Kolbaltochlorid, Ferrochlorid sich dem Verhalten der Erdalkalien durchaus anschliessen; sie zeigen anfangs fallende, später mehr oder weniger steigende Werte. Vergleicht man die Ordinatenwerte zwischen den Abscissen 3·5 und 4·0 — in

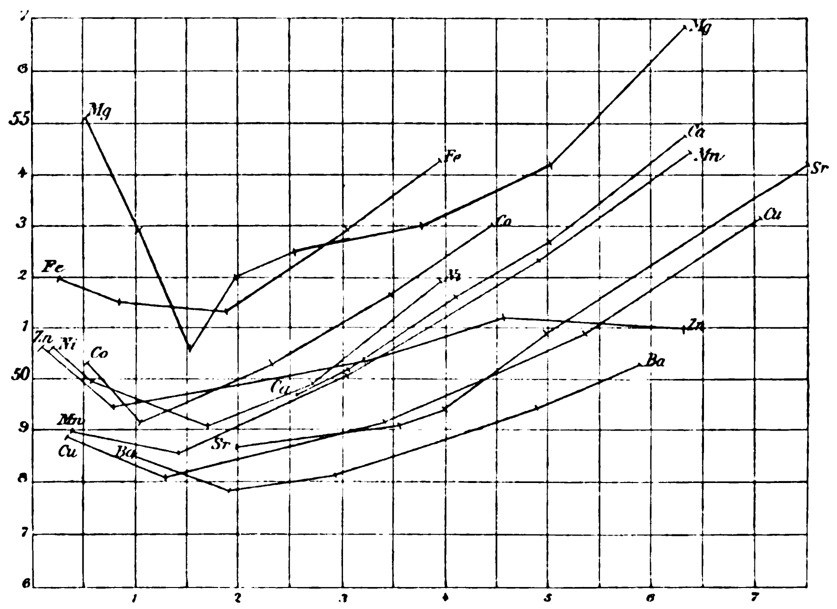


Fig. 4. Chloride zweiwertiger Metalle, kryoskopisch.

geringerer Konzentration lassen sich keine brauchbaren Vergleiche anstellen — so ergiebt sich die Reihenfolge: *Ba, Sr, Cu, Zn, Mn, Ca, Ni, Co, Mg, Fe.*

Merkurichlorid nimmt bekanntlich eine Ausnahmestellung ein, dergestalt, dass seine Dissociation relativ äusserst gering ist. Die von uns beobachteten Werte für die Molekulargrösse liegen dem theoretischen Werte 271·2 sehr nahe. Wesentlich konzentriertere Lösungen konnten leider nicht untersucht werden, da die Löslichkeit des Merkurichlorids bei niederer Temperatur gering ist. Es sind daher die Ermittelungen Kahlenbergs[1]) von grossem Interesse, welcher die Siedepunktserhöhungen von Sublimatlösungen bis zu einer nahezu zweifach normalen Konzentration beobachtete und fast bis zu doppelter Moleku-

[1]) Journ. Phys. Chem. 5, 367 (1901).

largrösse ansteigende Werte fand. Es scheint also, als ob beim Merkurichlorid komplexe Moleküle, bezw. Ionen gebildet werden, ähnlich, wie dies für die Kadmium- und Zinkhaloide längst bekannt ist.

Beim Zinkchlorid fanden wir demgemäss für k viel weniger stark ansteigende Werte, als für die anderen Metallchloride. Die Kurve schneidet die der übrigen, offenbar, weil das Salz mit wachsender Konzentration der Polymerisation unterliegt.

Die Haloide des Aluminiums zeigen dies Verhalten noch deutlicher. Für Aluminiumbromid ergab sich in der konzentriertesten Lösung der Wert 460·5; für $AlBr_3$ berechnet sich 266·98 für Al_2Br_6 533·96. Es erhellt daraus, dass in wässeriger Lösung ebenso, wie im Gaszustande, associierte Moleküle von Aluminiumbromid existenzfähig sind, und zwar schon in ziemlich verdünnten Lösungen vorwiegen. Der zweifache Wert für Aluminiumbromid scheint der kleinste, der als den thatsächlichen Verhältnissen entsprechend anzunehmen ist, wenn man erwägt, dass in wässerigen Lösungen von Aluminiumbromid unzweifelhaft die Hydrolyse eine sehr erhebliche Rolle spielt, durch welche das scheinbare Molekulargewicht verkleinert wird — selbst mit Berücksichtigung des Umstandes, dass das entstandene Aluminiumhydroxyd kolloidal in Lösung bleibt. Damit würde in Übereinstimmung stehen, dass für Aluminiumchlorid Werte ermittelt wurden, welche die doppelte Molekulargrösse sogar noch übersteigen. Indessen erscheinen diese revisionsbedürftig, und ich möchte von ihrer Publikation vorläufig absehen. Über die Art der Komplexbildung können natürlich nur Vermutungen geäussert werden; es liegt nahe, den Kadmiumhaloiden analog unter anderen eine Verbindung von der Formel: $Al[AlBr_6] \rightleftarrows Al^{\cdots} + [AlBr_6]'''$ anzunehmen, umsomehr, als bekanntlich eine grosse Anzahl von Aluminiumdoppelhaloiden diesem Formeltypus entsprechen. Eine weitere Erforschung der Dissociationsverhältnisse der Aluminiumhaloide und ihrer Doppelsalze wäre von grossem Interesse; da aber eine nur mit Hilfe von Überführungsbestimmungen ausführbare Spezialuntersuchung darüber aus dem Rahmen dieser Arbeit fallen würde, habe ich mir ein Vorgehen in dieser Richtung vorläufig versagt.

Der Einfluss, der von den Anionen der betreffenden Salze auf die Gestalt der Gefrierpunktskurven ausgeübt wird, lässt sich aus den Kurven der Kalium- und Lithiumsalze (Fig. 5 und 6) erkennen[1]. Es ergiebt sich, dass die nach Messungen von Loomis[2] gezeichnete Kurve

[1] Vergl. auch die Bestimmungen von Jones und seinen Mitarbeitern an den Jodiden und Bromiden der Erdalkalimetalle.

[2] Loomis, Wied. Ann. 57, 495 (1896). Loomis bezieht seine Werte auf

des Kaliumnitrats ein „normales“ Verhalten, d. h. einen Abfall der Werte im Sinne des Massenwirkungsgesetzes zeigt. Die übrigen Kaliumsalze liegen ziemlich dicht zusammen und ordnen sich nach der Grösse der Ordinaten in die Reihe:



SCN, *CN*, *Cl*, *Br*, *Fl*, *J*.

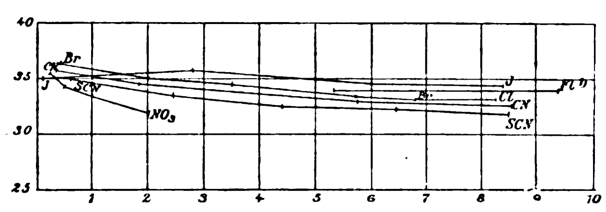


Fig. 5. Kaliumsalze, kryoskopisch.

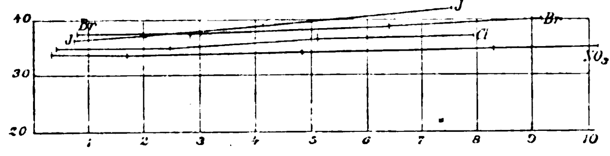


Fig. 6. Lithiumsalze, kryoskopisch.

Bei den Lithiumsalzen ist diese Erscheinung in noch ausgeprägterer Weise zu beobachten. Für die untersuchten binären Elektrolyte gilt also die Regel, dass in Bezug auf die Kationen das anormale Verhalten der Kurven in der Reihenfolge: *Li*, *Na*, NH_4, *K*, *Rb*, *Cs* abnimmt, und dass in Bezug auf die Anionen das gleiche in der Reihenfolge *J*, *Br*, *Cl*, NO_3 der Fall ist.

Vergleich der Resultate mit anderen osmotischen Methoden.

In erster Linie erschien es wünschenswert, die Ergebnisse, welche die Gefrierpunktsmethode geliefert hat, mit denen der Siedepunktsmethode in Parallele zu setzen. Im Gegensatz zu jener bedarf diese zum Zwecke exakter Messungen offenbar noch grosser experimenteller Vervollkommnung; besonders deshalb, weil bekanntlich die Siedekonstanten im allgemeinen und in besonders hohem Grade die des Wassers erheblich kleiner sind, als die entsprechenden Gefrierkonstanten, Beobachtungsfehler also viel stärker ins Gewicht fallen, als dort. Es würde sich z. B. empfehlen, die von Hausrath[2]) erfolgreich angewendete thermoelektrische Temperaturmessung auf die Siedepunktsmethode zu

Mole in Liter Lösung; bei den geringen in Betracht kommenden Konzentrationen schliesst dieser Umstand den Vergleich mit unseren Werten nicht aus.

[1]) Von *KFl* ist der Deutlichkeit wegen nur der letzte Teil der Kurve gezeichnet.

[2]) Dissertation Göttingen 1901.

übertragen, zumal wir später sehen werden, dass gerade Siedepunktsbestimmungen wässeriger Lösungen von besonders hohem theoretischen Interesse sind.

Die vorliegenden Resultate wurden mit dem gewöhnlichen Beckmannschen Apparat erzielt. Zur Erreichung einer leidlich genauen Temperatureinstellung ist es nach meinen Erfahrungen beim Wasser notwendig, ein äusserst kräftiges Sieden zu unterhalten[1]); es wird dies am einfachsten dadurch erreicht, dass man ausser den zwei seitlichen Brennern noch einen dritten Bunsenbrenner mit kleiner, entleuchteter Flamme direkt unter das eigentliche Siedegefäss stellt. Die beim Beckmannschen Apparat übliche Asbestpackung am unteren Teile des Siedegefässes fällt bei dieser Anordnung fort. Dagegen erwies es sich als nötig, wie schon früher empfohlen, die direkt über der mittleren Flamme befindliche untere Kuppe des Siedegefässes durch eine mit etwas Wasserglas befestigte Hülle von Asbestpapier zu schützen. Um den toten Gang des Thermometers zu vermeiden, wurde es während der Bestimmungen durch ein Klopfwerk beständig erschüttert.

Das Eintragen der Substanz erfolgte in Pastillen. Da es oft sehr grosse Schwierigkeiten macht, namentlich kleinere Pastillen ohne Verlust durch den seitlichen, schrägen Kühler in den Apparat zu bringen, so wählte ich eine etwas andere Anordnung, die sich sehr gut bewährt hat. Anstatt nämlich den Kühler seitlich an den Tubus anzusetzen, wurde er unmittelbar neben dem Thermometer vertikal in dem das Siedegefäss oben verschliessenden Korke angebracht. Damit dies bequem geschehen kann, und das Thermometer gleichzeitig seine zentrale Lage im Siedegefässe beibehält, mussten Siedegefässe angewendet werden, deren oberer Teil weiter als üblich und unsymmetrisch an den unteren Teil angeschmolzen war (Fig. 7). Der seitliche Tubus ist natürlich bei einem derartigen Siedegefäss unnötig. Durch das senkrecht stehende Kühlrohr können auch kleinere, lockere Pastillen, selbst Bruchstücke von Pastillen ohne Verlust direkt aus dem Wägegläschen in den Apparat gebracht werden.

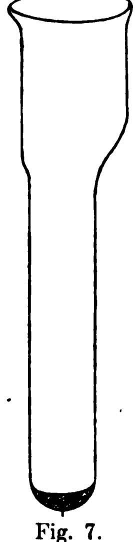


Fig. 7.

Im folgenden sind die gefundenen Werte für Rubidium-, Kalium-,

[1]) Auch in anderen Instituten sind ähnliche Erfahrungen gemacht worden; so teilte mir Herr Dr. Luther aus dem physikalisch-chemischen Institut in Leipzig gütigst mit, dass er ein kräftiges, ja stürmisches Sieden zum besseren Einstellen der Temperatur für unerlässlich befunden habe.



Natrium- und Lithiumchlorid in Tabellen und Kurven gegeben. Während der Ausführung von je einer Versuchsserie hatte sich der Barometerstand nicht wesentlich geändert. Von der angewendeten Menge Lösungsmittel wurden, um den als Dampf oder Kondenswasser im oberen Teil des Apparates befindlichen Anteilen Rechnung zu tragen, je 0·3 g abgezogen. Die Präparate waren dieselben, wie die zur Gefrierpunktsmessung verwendeten. Als Siedekonstante für Wasser wurde der Wert 5·1 in Rechnung gesetzt.

Rubidiumchlorid, 120·85.

n	ε	m	k
0·409	0·039°	65	9·5
0·945	0·089	65·5	9·4
2·070	0·190	67·15	9·18
3·458	0·313	68·1	9·05
5·283	0·478	68·1	9·05
6·928	0·628	68·0	9·065
9·419	0·860	67·5	9·13

2. Kaliumchlorid[1]), 74·60.

n	ε	m	k
[0·401	0·039	39	9·7]
1·197	0·123	37·0	10·3
3·055	0·288	40·4	9·43
5·391	0·503	40·8	9·33
8·299	0·768	41·1	9·255
12·02	1·128	40·5	9·38

3. Natriumchlorid[1]), 58·50.

n	ε	m	k
0·643	0·069	27·(8)	10·(7)
[1·746	0·159	32·8	9·11]
3·689	0·351	31·4	9·51
6·627	0·631	31·3	9·52
9·735	0·941	30·9	9·67
14·73	1·459	30·1	9·61

4. Lithiumchlorid, 42·48.

n	ε	m	k
0·135	0·130	22·5	9·6
2·584	0·245	22·85	9·5
5·899	0·568	22·5	9·63
10·50	1·063	21·4	10·1
16·24	1·743	20·2	10·7

Aus der Kurventafel Fig. 8 ist zu ersehen, dass die Abweichungen der molekularen Siedekonstante vom theoretischen Werte bei wachsender Konzentration derselben Regel folgen, die bereits bei der kryoskopischen Untersuchung erkannt wurde. Die am stärksten „anormalen"

[1]) Vergl. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 5, 363 (1901).

Werte liefert das Lithium-, relativ „normale" das Rubidiumchlorid. Vergleicht man die gefundenen Molekulargrössen mit den kryoskopisch ermittelten, so ergiebt sich bei den hier untersuchten Substanzen fast völlige Übereinstimmung. Dies ist jedoch keineswegs allgemein der Fall.

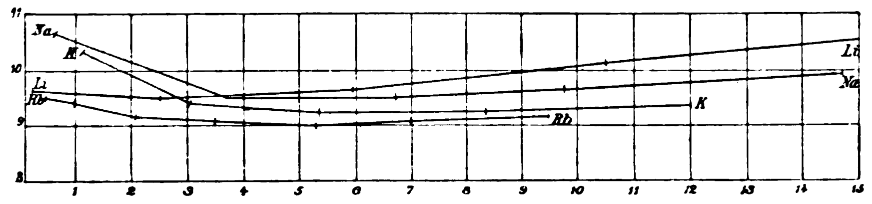


Fig. 8. Alkalimetallchloride, ebullioskopisch.

Die gefundenen Regeln finden ferner, soweit grössere und demnach experimentell ganz sicher gestellte Differenzen in der Lage der Kurven in Frage kommen, eine ganz ausgedehnte Bestätigung in den Gesetzmässigkeiten, die schon vor geraumer Zeit Tammann[1]) bei seinen umfangreichen Untersuchungen über die Dampfdrucke von Lösungen bei 100° aufgestellt hat. Die absolute Übereinstimmung von Dampfdruckmessungen mit kryoskopisch bestimmten Werten ist, wie bereits dargelegt, keine sehr vollkommene; die ebullioskopischen Werte stimmen mit den von Tammann tensimetrisch festgelegten besser überein, soweit die von diesem Forscher gewählten Konzentrationsgrade einen Vergleich zulassen. Desto ausgezeichneter ist indessen die Gleichheit, welche sich ergiebt, wenn wir die relativen Lagen der Tammannschen Dampfdruckkurven zu einander mit den hier festgelegten Regelmässigkeiten in Beziehung setzen.

Tammann stellte seine Werte graphisch so dar, dass er als Ordinate die relative Dampfdruckerniedrigung, als Abscisse die Molekularkonzentration eintrug und erhielt Kurven, welche im allgemeinen anfangs schwach konvex, bei höherer Konzentration schwach konkav gegen die Abscissenaxe aufsteigen, demnach also einen Wendepunkt besitzen. Vom Standpunkte der Dissociationshypothese hat Plank[2]) bereits die Tammannschen Resultate diskutiert und hervorgehoben, dass man, wenn aus den molekularen Dampfdruckerniedrigungen der van't Hoffsche Koëffizient i, bezw. der Dissociationsgrad α berechnet wird, durchaus nicht Werte erhält, die mit der Dissociationshypothese und dem Massenwirkungsgesetze im Einklange stehen.

Nach Tammann ergiebt sich folgende Zusammenstellung der Alkali- und Erdalkalisalze:

---

[1]) Mém. de l'acad. des sciences de St. Pétersbourg (7) 35 (1887).

[2]) Wied. Ann. 34, 145 (1888).

Alkaligruppe.

LiJ	NaJ	KJ	NH_4J
$LiBr$	$NaBr$	KBr	NH_4Br
	$NaSCN$	$KSCN$	NH_4SCN
$LiCl$	$NaCl$	KCl	NH_4Cl
	$NaFl$	KFl	

Erdalkaligruppe.

$MgBr_2$	$CaBr_2$	$SrBr_2$	$BaBr_2$
$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
$Mg(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	

In diesen Tabellen nehmen in den Horizontalreihen die Ordinaten für gleiche Abscissenwerte von links nach rechts ab, in jeder Vertikalreihe von oben nach unten. Von den Alkalisalzen ist also das anormalste Salz das Lithiumjodid, das am wenigsten anormale das Ammoniumchlorid; von der Erdalkalimetallgruppe zeigt das Magnesiumbromid die am stärksten ansteigende Kurve, während die Nitrate die am wenigsten anormalen Kurvenbilder geben. Wie man sieht, ist die Reihenfolge fast völlig dieselbe, wie die hier dargelegte. Dass die Reihenfolge der Kalium- und Ammoniumsalze vertauscht ist, kann bei der äusserst grossen Ähnlichkeit im Verhalten dieser Salze nicht auffallen. Ebenso unbedenklich ist der abweichende Platz, welchen die Fluoride in der Tammannschen Zusammenstellung zeigen; gerade diese Werte können bei Tensionsbestimmungen, die bei 100° ausgeführt sind, keinen Anspruch auf grosse Exaktheit machen, da bekanntlich heisse Lösungen von Alkalifluoriden auf Glas ziemlich stark reagieren.

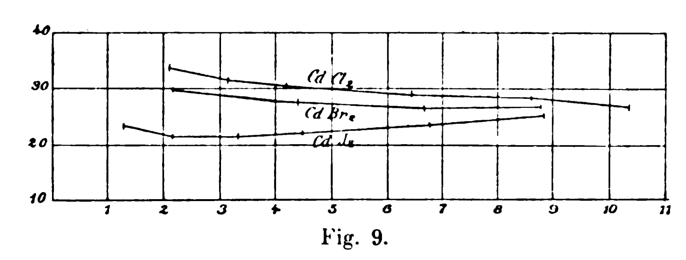


Fig. 9.

Bei den bisher genannten Salzen befördert der Ersatz von Chlor durch Brom oder durch Jod den abnormen Charakter; bei anderen ist das umgekehrte der Fall. So fand Tammann für die Kadmiumsalze die Reihenfolge: $Cd(NO_3)_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2. Es ist bemerkenswert, dass nach Messungen von Jones[1]) für die Kadmiumhaloide dieselbe Umkehrung der Einwirkung, welche das Anion auf kryoskopische

[1]) Jones und seine Mitarbeiter, loc. cit. — Vergl. auch Jones, Diese Zeitschrift 11, 529 (1893).



Werte ausübt, statt hat, wie dies die nach seinen Angaben gezeichneten Kurven verdeutlichen (Fig. 9). Zu einem Vergleiche mit anderen Haloiden zweiwertiger Metalle eignen sich die Kadmiumhaloide insofern nicht recht, als sie ihrer ausgesprochenen Neigung zur Komplexbildung zufolge molekulare Depressionen von wesentlich anderer Grösse geben, als wie wir sie an den sonstigen Salzen beobachten.

Vergleich der Resultate mit anderen physikalisch-chemischen Messungen.

Bereits Tammann hat die Grösse der von ihm gefundenen Ordinatenwerte in Beziehung zu der Grösse der molekularen Lösungswärme der betreffenden Salze gesetzt und gefunden, dass ein deutlicher Parallelismus besteht. Die Salze, welche die grössten Ordinatenwerte lieferten, besitzen die grösste Lösungswärme. Im folgenden seien die untersuchten Salze nebst den dazugehörigen Lösungswärmen in Joule[1]), soweit diese bekannt sind, in der geschilderten Anordnung aufgeführt.

Alkaligruppe.

	NO_3	SCN	CN	Cl	Br	J
K	— 36	— 25[2])	— 12·6[2])	— 13	— 21	— 21
NH_4	— 26			— 17	— 18	— 15
Na	— 21			— 5	— 1	+ 5
Li	+ 1			+ 35		

Erdalkaligruppe.

	Cl_2	Br_2
Ba	+ 9	+ 21
Sr	+ 46	+ 67
Ca	+ 73	+ 102
Mg	+ 150	

Chloride zweiwertiger Metalle.

Kryoskopische Anordnung. Ordinate für Abscisse	3·5 und	4	Anordnung nach Lösungswärmen	
Hg	—	—	Hg	— 14
Ba	48·5	48·9	Ba	+ 9
Sr	49·1	49·4	Sr	+ 46
Cu	49·3	49·7	Cu	+ 46
Zn	50·5	50·8	Zn	+ 65
Mn	50·5	51·2	Mn	+ 67
Ca	50·75	51·45	Ca	+ 73
Ni	51·2	—	$Fe^{\cdot\cdot}$	+ 75
Co	51·7	52·4	Co	+ 77
Mg	52·9	53·15	Ni	+ 80
$Fe^{\cdot\cdot}$	53·5	54·3	Mg	+ 150

[1]) Nach Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie (1899).
[2]) Nach Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2, 432. 439.

Abgesehen von einigen Kaliumsalzen, der abweichenden Stellung des Ferrochlorids und dem Platzwechsel zwischen Nickel und Kobalt ist die Übereinstimmung so völlig, dass sie durchaus nicht als zufällig angesehen werden kann.

Besonders charakteristisch ist auch hier wieder das Verhalten der Kadmiumsalze. Thomsen hat bekanntlich folgende Regeln aufgestellt[1]: „Für analoge Verbindungen mit gleichem elektropositiven Bestandteil ist die Lösungswärme teils grösser, je höher das Atomgewicht des elektronegativen Bestandteils (gültig für *Mg, Ca, Sr, Ba, Na*), teils aber auch kleiner, je höher dasselbe ist (gültig für *Zn, Cu, Cd, Au, Pb, Hg, Ag, Tl*). Anscheinend gruppieren sich die Metalle in dieser Beziehung in leichte und schwere Metalle." Das Kadmium gehört zu den zuletzt erwähnten Metallen. Dem entsprechend ergiebt sich die Reihenfolge:

	Kryoskopische Anordnung Ordinate für Abscisse 3	und 5	Lösungswärme
$CdCl_2$	32	29·5	+ 13
$CdBr_2$	29	27	+ 2
CdJ_2	21	22·5	— 4

Durch eine Anzahl von Untersuchungen, besonders von Setschenow[2], Gordon[3], Roth[4], Euler[5] und Rothmund[6] ist festgestellt worden, in welcher Weise die Anwesenheit verschiedener Salze die Auflösung von chemisch indifferenten Gasen, Flüssigkeiten oder festen Körpern in Wasser beeinträchtigt. Auch auf Grund dieser Messungen hat man gewisse Regelmässigkeiten finden können. Im allgemeinen kann man sagen, dass Nitrate am wenigsten Einfluss auf die Löslichkeit indifferenter Körper im Vergleich zur Löslichkeit derselben in reinem Wasser besitzen. Es folgen die Chloride und dann die Sulfate. Euler stellt z. B. die Reihe folgender Salze zusammen, die nach ansteigendem Einfluss auf die Löslichkeitserniedrigung angeordnet sind:

$$KNO_3,\ KCl,\ NaCl,\ {}^1/_2\,MgSO_4,\ {}^1/_2\,ZnSO_3,\ {}^1/_2\,Na_2SO_3.$$

Aus experimentellen Gründen sind diese Ermittelungen vorläufig auf eine ziemlich kleine Anzahl von Salzen beschränkt geblieben; bei anderen, wie bei dem Lithiumchlorid, ist zweifellos eine chemische Einwirkung auf den zu lösenden Körper vorhanden. Immerhin aber ist

---

[1]) Thomsen, Thermochemische Messungen 3, 216 (1883).
[2]) Diese Zeitschr. 4, 117 (1889). — Ann. Chim. Phys. (6) 25, 226 (1892).
[3]) Diese Zeitschr. 18, 1 (1895). [4]) Diese Zeitschr. 24, 114 (1897).
[5]) Diese Zeitschr. 31, 360 (1899). [6]) Diese Zeitschr. 33, 401 (1900).

zu konstatieren, dass auch auf diesem Gebiete in grossen Zügen wenigstens Hindeutungen auf eine gleiche Regelmässigkeit vorhanden sind, wie sie bei den kryoskopischen Untersuchungen zu Tage getreten ist.

Theorie der Abweichungen.

In jüngster Zeit hat Nernst[1]) für die Gefrierpunktsgleichung sowohl, wie für das Massenwirkungsgesetz der Elektrolyte korrigierte Formeln aufgestellt, in welchen neue Konstanten vorkommen, die der gegenseitigen Einwirkung der Ionen, der nichtdissociierten Teile und der Moleküle des Lösungsmittels Rechnung tragen. Es soll im folgenden der Versuch gemacht werden, die Natur dieser Einwirkung an der Hand einer bereits vorliegenden Hypothese molekulartheoretisch zu deuten.

Einfacher als das vorliegende Problem ist zunächst die Erforschung der Einwirkung, welche Nichtelektrolyte auf das Lösungsmittel ausüben. Durch eine grössere Reihe von Arbeiten ist sicher gestellt worden, dass diese je nach ihrer Natur und der des Lösungsmittels sich entweder zu grösseren Molekülkomplexen zusammenlagern oder mit steigender Konzentration gleiche Molekulargrösse aufwiesen oder schliesslich — und dies erschien als das auffallendste — mit steigender Konzentration fallende Werte zeigen. Diese Erscheinungen sind besonders von Bredig[2]), Noyes[3]) und Abegg[4]) diskutiert worden. Noyes formte die Gleichung von van der Waals den Verhältnissen bei Gefrierpunktsbestimmungen entsprechend um und erhielt die einfache Beziehung $p(v - d) = k$. Nichtelektrolyte üben also einen — unter Umständen deutlich hervorvortretenden — Einfluss aus, der als eine Verminderung des Volums des Lösungsmittels gedeutet werden kann. Es liegt nahe, diese Erscheinung molekulartheoretisch als eine Addition der Moleküle des Lösungsmittels an die des gelösten Stoffes aufzufassen. Es soll nun geprüft werden, ob sich eine derartige Anschauung auch für wässerige Lösungen der Elektrolyte als zweckmässig erweist[5]).

Die Hypothese von der Existenz von Hydraten in Lösung ist bisweilen in Misskredit geraten, einmal deshalb, weil man glaubte, durch diesen Ausweg der Notwendigkeit einer Annahme elektrolytischer Dissociation entgehen zu können, andererseits deswegen, weil auf das Vorhandensein von verschiedenen, bei der Verdünnung zerfallenden „Hydratationsstufen“ auf Grund eines unzulänglichen und falsch gedeuteten experimentellen Ma-

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 487 (1901). [2]) Diese Zeitschr. **4**, 444 (1889).
[3]) Diese Zeitschr. **5**, 53 (1890). [4]) Diese Zeitschr. **15**, 209 (1894).
[5]) Vergl. auch Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie (3. Aufl.) 345 (1899).

terials geschlossen wurde. Von Nernst[1]) ist darauf hingewiesen worden, dass falls Addition von Lösungsmittel stattfindet, die Menge des addierten Lösungsmittels infolge des Überschusses an lösender Substanz gegenüber der gelösten nahezu konstant sein muss; demgemäss muss auch die „aktive Masse" des Lösungsmittels nahezu konstant sein, keinesfalls kann aber ein Zerfall von Hydraten mit steigender Verdünnung stattfinden. Eine weitere Überlegung lehrt, dass diese, wenn auch geringe Abweichung von der Konstanz des Lösungsmittels bemerkbar sein kann, im Falle die Masse des addierten Wassers einer grossen Wasserbindungstendenz des gelösten Stoffes entsprechend insbesondere bei erheblicheren Konzentrationen eine relativ grosse ist. Mithin muss natürlich auch bei steigender Konzentration die Masse des pro Mol addierten Wassers langsam abnehmen.

Es ist bereits an einigen Stellen der Litteratur[2]) darauf hingewiesen worden, dass in wässerigen Lösungen der Salze Hydrate existieren. In welcher Weise die Ionen und die nicht dissociierten Anteile an der Hydratation teilnehmen, darüber lässt sich vorläufig noch nichts sagen; immerhin ist so viel ersichtlich, dass auch die von dem nichtdissociierten Teile gebundene Wassermenge eine Funktion der Ionen ist, wenn man beachtet, dass, wie Abegg und Bodländer[3]) gezeigt haben, sogar der Krystallwassergehalt fester Salze von der Wasserbindungstendenz abhängig gemacht werden kann, die den sie bildenden Komponenten im Ionenzustande zukommt.

In neuerer Zeit hat Jones[4]) von der Annahme einer Wasseraddition Gebrauch gemacht, um die abnormen Erscheinungen auf kryoskopischem Gebiete zu erklären, indem er folgerte, dass man ausnahmsweis hohe Molekulardepressionen durch eine Verringerung des als solchen aktiven Wassers erklären könne und daher einen Teil des Wassers als gebunden betrachtet. Diese Annahme prüften einige Mitarbeiter von Jones durch Messungen an Substanzen, welche als hygroskopisch bekannt sind, und fanden das erwartete Verhalten. Bei der Diskussion der

[1]) Theoretische Chemie 370 (1893).

[2]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) I. 801 (1893). — Werner, Zeitschr. für anorgan. Chemie **3**, 294 (1893); **15**, 3 (1897). — Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899). — Euler, Wied. Ann. **63**, 273 (1897). — Setschenow, Diese Zeitschr. **4**, 117 (1889). — Ciamician, Diese Zeitschr. **6**, 403 (1890). — Hantzsch und Sebaldt, Diese Zeitschr. **30**, 258 (1899). — Hantzsch, Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte 1901. — Rothmund, Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900).

[3]) Abegg und Bodländer, loc. cit.

[4]) Jones und Mitarbeiter, Amer. Chem. Journ. **23**, 89 u. 512 (1900).

Theorie wird die Annahme gemacht, dass in verdünnten Lösungen diese Hydrate wieder zerfallen. Die genannten Forscher dürften sich leicht davon überzeugen können, dass diese Annahme aus den von Nernst dargelegten Gründen nicht angängig ist, sondern geeignet erscheint, das klare Bild, das man sich auf Grund ihrer Anschauungen von den Vorgängen bei der Lösung machen könnte, zu entstellen. In verdünnten Lösungen überwiegt vielmehr die absolute Masse des Lösungsmittels derart, dass eine Verringerung der aktiven Masse desselben durch Wasseraddition praktisch nicht in Betracht kommt; aus diesem Grunde stimmen in jenem Falle die osmotischen Gesetze mit den experimentell ermittelten Daten völlig; nicht aber, weil eine solche Wasseraddition überhaupt fehlt.

Die Gestalt der beobachteten Kurven lässt sich qualitativ leicht mit Hilfe dieser Theorie ableiten. Ein Nichtelektrolyt, welcher unter Verringerung der aktiven Masse des Lösungsmittels gelöst wird, zeigt für seine Molekulargrösse eine mehr oder weniger deutlich konvex gegen die Abscissenaxe abfallende Kurve[1]; ein Elektrolyt, welcher keine Einwirkung auf das Wasser besitzt, liefert eine konkav gegen die Abscissenaxe ansteigende Dissociationskurve; es ist klar, dass durch Superposition beider Einflüsse ein Kurvenbild erhalten werden muss, wie es thatsächlich beobachtet wurde, d. h. es muss ein Maximum der Molekulargrösse, bezw. ein Minimum der molekularen Depression vorhanden sein, und zwar muss das Maximum für Substanzen von gleichem Dissociationsgrade je nach ihrer Wasserbindungstendenz näher oder weiter von der Ordinatenaxe entfernt liegen.

Man kann die Lösungswärme, wenn sie auch zweifellos eine zusammengesetzte Grösse ist, als Mass für die Wasserbindungstendenz betrachten, wie dies Thomsen im dritten Bande seiner thermochemischen Messungen in ausführlichster Weise dargelegt hat. Neuerdings hat Kurnakow[2] die Berechtigung dazu noch weiter durch Vergleich der Lösungswärmen mit den Umwandlungstemperaturen fester Hydrate geprüft. Er giebt z. B. folgende Tabelle:

	Lösungswärme in Kal.	Umwandlungstemperatur des Systems I	des Systems II
LiCl	+ 8·4	21·5	— 15
LiBr	+ 11·3	44	+ 4·5
LiJ	+ 14·9	80	+ 75

System I: $LiX.2H_2O \rightleftarrows LiX.H_2O + H_2O$.

System II: $LiX.3H_2O \rightleftarrows LiX.2H_2O + H_2O$.

---

[1] Vergl. z. B. die Bestimmungen Kahlenbergs an sehr hoch konzentrierten Rohrzuckerlösungen, Journ. of Phys. Chem. **5**, 377 (1901).

[2] Zeitschr. für anorg. Chemie **17**, 232 (1898). — Vergl. auch Bogorodsky, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **26**, 215 (1894).

Wenn die Lösungswärme ein Mass für die Wasserbindungstendenz ist, so wird an der Hand der gegebenen Theorie sofort klar, in welchem Falle ein besonders abnormes Verhalten den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes gegenüber beobachtet werden muss. Je höher die Lösungswärme ist, desto grösser wird die Abweichung; die im vorstehenden bewiesene Übereinstimmung in der Aufeinanderfolge der untersuchten Salze gleichgültig, ob man sie nach Lösungswärmen oder kryoskopischem Befunde ordnet, stellt sich somit als selbstverständliche Folgerung aus der Theorie dar.

Ebenso ist es ohne weiteres verständlich, wie die Übereinstimmung zustandekommt, welche sich wenigstens der Hauptsache nach mit dem Einflusse gezeigt hat, den die Anwesenheit von Salzen auf die Löslichkeit indifferenter Stoffe in Wasser hat. Die Autoren, welche sich mit der Untersuchung dieser Erscheinung beschäftigt haben, insbesondere Rothmund, haben bereits auf eine derartige Erklärung hingewiesen.

Wenn man ferner den Begriff der Wasserbindungstendenz unter den allgemeinen Begriff der Neigung zur Komplexbildung subsummiert, wozu man nach allen Erfahrungen auf diesem Gebiete berechtigt ist, so liegt es nahe, auf den vorliegenden Fall die Regeln anzuwenden, welche Abegg und Bodländer[1]) für die Art und Stärke der Vereinigung von Ionen zu komplexen Ionen aufgestellt haben. Diese Autoren fanden bekanntlich, dass die Neigung eines Ions zur Bildung von Komplexen im allgemeinen von der Grösse der Ionisierungstendenz abhängt, wie sie sich durch den Wert der Zersetzungsspannung des betreffenden Ions kundgiebt. Ein komplexes Anion ist um so stabiler, je geringer die Neigung seiner Komponenten zur Ionenbildung, und je grösser die Ionisierungstendenz des betreffenden Kations ist und umgekehrt. Wenn man die Tabelle der Zersetzungsspannungen, wie sie von Wilsmore[2]) neuerdings publiziert worden ist, betrachtet, so ergiebt sich sofort, dass in der Reihe der Anionen: $J = -0{\cdot}520$, $Br = -0.993$, $Cl = -1{\cdot}417$ Volt, sowie in der Reihe der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle: $K = 3{\cdot}20$; $Na = 2{\cdot}82$; $Ba = 2{\cdot}82$; $Sr = 2{\cdot}77$; $Ca = 2{\cdot}56$; $Mg = 2{\cdot}54$ Volt eine völlige Übereinstimmung mit der durch die hier gefundenen Resultate bedingten Reihenfolge statt hat. In der Reihe der übrigen Metalle sind diese Regelmässigkeiten nicht zu bemerken. Bei den Haloiden des Kadmiums, des Zinks, des Quecksilbers sind höhere Molekulargewichte beobachtet worden, woraus auf eine Komplexbildung im Sinne der beim Aluminiumbromid angeführten Formel ge-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899).
[2]) Diese Zeitschr. **35**, 315 (1900).



schlossen wurde. Es ist sehr wohl möglich, dass diese „Autokomplexbildung" in geringerem Grade auch bei anderen der untersuchten Salze vorkommt. Dadurch wird offenbar den Komplikationen, mit welchen man bei der Untersuchung des Dissociationsgrades von Salzen in wässeriger Lösung zu rechnen hat, noch eine weitere hinzugefügt. Wenn man schliesslich noch der Hydrolyse[1]) Rechnung trägt, so ergeben sich schon für den Gleichgewichtszustand eines ganz einfachen Salzes vom Typus $M^I R^I$ in wässeriger Lösung nicht weniger als die folgenden Gattungen selbständig existierender, eventuell in praktisch beachtenswerter Menge vorkommenden Massenteilchen: $M^I R^I$; $M^{\cdot}$; R'; $M^I[M^I R^I_2]$; $[M^I R^I_2]'$; $[M^I_2 R^I]^{\cdot}$[2]); $M^I OH$; $H^{\cdot}$; H_2O. Wenn nun noch im Sinne der gegebenen Darlegung jedes dieser Massenteilchen mehr oder weniger hydratisiert ist, so wird eine quantitative Behandlung eines derartigen Falles so verwickelt, dass vorläufig wenig Aussicht ist, sie exakt durchführen zu können.

Zu diesem Zwecke müssen wir uns auf die allereinfachsten Fälle beschränken, die man an der Hand der gegebenen Auseinandersetzungen leicht auffinden kann. Wenn nämlich das Auftreten von Abweichungen gegenüber dem Massenwirkungsgesetz wesentlich durch Komplexbildung der gelösten Salze bedingt ist, so werden offenbar diejenigen Salze die geringsten Abweichungen zeigen, denen jene Fähigkeit abgeht. Nach unseren bisherigen Kenntnissen sind die am wenigsten dazu neigenden Kationen das Rubidium- und in noch geringerem Grade das Cäsiumion; von den Anionen ist bekanntlich besonders das Nitration durch seine geringe Neigung zur Komplexbildung ausgezeichnet. Die Nitrate der seltenen Alkalimetalle, schienen demnach, auch in anbetracht ihrer relativ bequemen Löslichkeitsverhältnisse, zur Prüfung der gegebenen Hypothese am geeignetsten. Die kryoskopische Untersuchung ergab das erwartete Resultat.

Rubidiumnitrat[3]), 147·44.

n	σ[4])	d	m	k	v[5])	α gef.	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
0·3927	1·004	0·141	76·0	35.9	25·5	0·941	0·47
1·1614	1·012	0·385	82·3	33·15	8·65	0·792	0·35
1·9458	1·019	0·623	85·2	32·0	5·19	0·731	0·39
3·8798	1·038	1·162	91·1	29·95	2·625	0·619	0·39
6·0714	1·059	1·689	98·05	27·8	1·695	0·504	0·31
8·2926	1·079	2·192	103·2	26·4	1·25	0·429	0·27

[1]) Im folgenden Beispiel unter Annahme eines stärkeren Anions.

[2]) Kistiakowsky, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 71 (1902).

[3]) Präparat von Merck. [4]) Bei „Zimmertemperatur".

[5]) Das Volum der jedesmal vorhandenen Lösung wurde durch Addition der

Cäsiumnitrat[1]).

n	$\sigma_{17.5^0}$	d	m	k	v	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$	α gef.	α ber.
0·0766	1·001	0·028	98·(7)	36·(6)	130·7	0·33	0·98	0·98
0·1940	1·003	0·070	100·(0)	36·(08)	51·6	0·35	0·95(0)	0·94(9)
0·4648	1·007	0·164	102·25	35·29	21·6	[0·41]	0·907	0·892
0·9884	1·014	0·331	107·7	33·49	10·2	0·34	0·810	0·810
1·421	1·020	0·460	111·5	32·38	7·09	0·32	0·750	0·760
2·100	1·030	0·662	114·5	31·52	4·81	0·35	0·704	0·700
2·987	1·042	0·907	118·8	30·37	3·385	0·34	0·641	0·642
3·861	1·053	1·125	123·8	29·14	2·62	[0·30]	0·575	0·598
4·339	1·060	1·267	123·7	29·20	2·33	0·34	0·578	0·578

Mittel ohne die geklammerten Werte 0·34

Das Rubidiumnitrat liefert eine für k konvex zur Abscissenaxe abfallende Kurve, die für die Formel $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ berechneten Werte zeigen indessen keine ausreichende Konstanz[2]). Das Cäsiumnitrat hingegen folgt dem Massenwirkungsgesetze exakt. Der Wert von $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ zeigt unregelmässige Schwankungen, wie sie durch die unvermeidlichen Versuchsfehler bei der relativ schwierigen Gefrierpunktsbestimmung bedingt sind, doch keinen erkennbaren Gang. Die aus dem Mittel der erhaltenen Werte berechneten Dissociationsgrade (α ber.) stimmen mit den gefundenen Werten (α gef.) so gut überein, wie man es nur irgend erwarten kann.

Cäsiumnitrat ist demnach der erste starke Elektrolyt, dessen Dissociationsverhältnisse genau bekannt sind. Dadurch ist zugleich die Annahme widerlegt, dass die Abweichungen von dem Massenwirkungsgesetze durch die Anwesenheit von Ionen in grösserer Zahl prinzipiell bedingt sind. Der Grad der Dissociation hat, wie man auch schon aus dem zuerst gegebenen Versuchsmateriale ersehen konnte, keinen erkennbaren Einfluss auf die Grösse der Abweichungen, vorausgesetzt, dass man α aus Gefrierpunktserniedrigungen berechnet.

Etwas anderes ist es natürlich, wenn man α aus der Leitfähigkeit berechnet. Es erschien von Interesse, für Cäsium- und Rubidiumnitrat

---

ursprünglich vorhandenen Menge Wasser und dem Volum der jedesmal zugesetzten Lösung ohne Rücksicht auf etwaige Volumänderungen durch Salzzusatz berechnet. Hieraus ergiebt sich leicht der Wert v, die „Verdünnung" in Litern.

[1]) Präparat von Schuchardt, zweimal umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet.

[2]) Die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze äussern sich sonst so, dass die Werte der „Konstanten" mit wachsender Verdünnung abnehmen. Die Werte für Rubidiumnitrat steigen auffallenderweise mit der Verdünnung, ein Umstand, der darauf hindeutet, dass dieser Erscheinung nicht der sonst vorhandene prinzipielle Fehler, sondern ein zufälliger zu Grunde liegt.

diese Grössen zu bestimmen. Ich habe daher in Gemeinschaft mit Herrn Dr. J. Meyer teils im Göttinger Institut, teils im physikalisch-chemischen Institut in Leipzig die folgenden Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt:

Rubidiumnitrat.

$\lambda_\infty = 145$; Temperatur 25°.

v	λ	λ[1]	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$[1]
1024	143·5	144·1	—	—
512	142·3	143·5	—	—
256	141·1	141·9	—	—
128	137·25	138·8	(0·13)	(0·17)
64	134·4	136·3	(0·18)	(0·23)
32	131·6	131·3	0·28	0·27
16	126·9	125·3	0·38	0·34
8	118·1	119·1	0·44	0·41
4	110·8	110·4	0·62	0·61
2	100·9	100·7	0·80	0·79

Cäsiumnitrat.

$\lambda_\infty = 147$. Temperatur 25°.

v	λ	λ[1]	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$	$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$[1]
1024	146·4	—	—	—
512	144·7	—	—	—
256	141·9	143·4	—	—
128	139·3	140·8	0·14	0·17
64	138·3	136·8	0·23	0·20
32	134·2	131·8	0·30	0·24
16	128·1	126·6	0·37	0·33
8	120·9	119·9	0·47	0·45
4	111·9	—	0·61	—

Wie man sieht, wird hier innerhalb derselben Konzentrationsgrenzen, wie sie die kryoskopische Messung aufweist, keineswegs Konstanz erzielt, eben deswegen, weil die Beziehung $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ nicht ohne weiteres richtig ist. Es würde sich vielleicht als zweckmässig erweisen, zum Studium dieser Gleichung Salze zu verwenden, wie das vorliegende. In jedem anderen Falle kommen, wie wir sahen, so viel Komplikationen hinzu, welche der Grösse des Fehlers, der durch die unkorrigierte Gleichung $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ bedingt wird, verändern, dass eine Erkennung dieses nicht bequem erscheint. Ich möchte indessen auf diesen Punkt nicht weiter eingehen, da das Problem bereits von berufenerer Hand[2]) in ausgedehntem Massstabe in Angriff genommen ist.

---

[1]) Bestimmungen von J. Meyer; beim Cäsiumnitrat an einem anderen Präparate, als dem von mir benutzten. [2]) Jahn, Diese Zeitschr. 37, 673 (1900).

Nur möchte ich abschliessend noch auf zwei Punkte aufmerksam machen. Es ist wohl gesagt worden, dass es deshalb prinzipiell aussichtslos sei, die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze durch Addition von Lösungsmittel zu erklären, weil die Masse desselben die des gelösten Stoffes um vieles übertrifft[1]), eine Verringerung der Masse des Wassers durch den gelösten Stoff also keine praktischen Folgen habe. Es scheint deshalb von Wichtigkeit, zu sehen, ob man nicht einen Anhalt dafür gewinnen kann, wieviel Wasser in jedem Falle durch chemische Bindung der aktiven Masse des Wassers entzogen werden muss, um die beobachteten Erscheinungen hervorzurufen. Wenn man die in erster Annäherung acceptable Annahme macht, dass die Dissociation anderer Alkalimetallsalze von der des Cäsiumnitrats nicht sehr wesentlich verschieden ist, so kann man mit Hilfe der für dieses Salz gefundenen Konstante den Dissociationsgrad für beliebige Konzentrationen anderer Alkalimetallsalze berechnen und daraus mit Hilfe der durch das Experiment gegebenen Werte aus der Gefrierpunktsformel die aktive Masse des Wassers ermitteln. Subtrahiert man diese von der angewendeten, so erhält man die gebundene Menge Wasser. Wenn man diese Rechnung für Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Lithiumjodid ausführt, so ergeben sich keineswegs überraschend hohe Zahlen. Die Werte für Kaliumchlorid liegen bei den Konzentrationen von 0·1—0·5-normal bei 26—15, für Natriumchlorid bei 25—19 und für Lithiumjodid bei etwa 40 Molekülen Wasser auf ein Molekül Salz[2]). Ich möchte hierbei ausdrücklich betonen, dass nicht etwa auf die Existenz eines Hydrats von einer entsprechenden Formel zu schliessen ist; es handelt sich hier nur um eine Überschlagsrechnung, die die ausgesprochene Hypothese veranschaulichen soll und eine ungefähre Vorstellung von der in Frage kommenden Grösse gewährt. Bemerkenswert ist jedenfalls, dass die berechneten Werte dem Massenwirkungsgesetze entsprechend kleiner werden. Auch vom Standpunkte des „chemischen Gefühles" hat es nichts Unwahrscheinliches, dass in ziemlich verdünnten Lösungen — also bei Anwesenheit von sehr viel Wasser — bei 0° auf ein, bezw. wenn man die Dissociation in Betracht zieht, zwei Massenteile, eine derartige Zahl von Wassermolekülen verteilt ist, wenn man erwägt, dass sich aus höchst konzentrierten Lösungen — also bei Anwesenheit von relativ wenig Wasser — bei tiefer Temperatur in fester Form Hydrate mit sehr hohem Wassergehalte — ich erinnere nur an $NaCl.10H_2O$ — abscheiden.

---

[1]) Planck, Wied. Ann. 34, 141 (1888).

[2]) Vielleicht lassen sich auf kryoskopischem Wege auch auf anderen Gebieten Anhaltspunkte für die Existenz von Additionsverbindungen in Lösung finden. Besonders interessant wäre in dieser Beziehung das Jod.

Der zweite noch zu erwähnende Punkt ist folgender. Es leuchtet ein, dass bei Steigerung der Temperatur die Wasseraddition sich verringert; demnach muss man bei 100° Resultate erhalten, welche durch dieses Moment weniger entstellt sind, als bei 0°[1]). Thatsächlich hat bereits Kahlenberg[2]) darauf hingewiesen, dass für Silbernitrat und Kaliumnitrat die Ergebnisse der Siedemethode besser den Forderungen der Dissociationshypothese entsprechen, als die der Gefriermethode. Es erscheint dies als unmittelbare Folgerung der hier dargelegten Prinzipien, und es ist demgemäss von Interesse, nach der Siedemethode eine Reihe von Salzen zu prüfen, ob sie, wie man erwarten darf, dem Massenwirkungsgesetze ebenso entsprechen, wie das Cäsiumnitrat. Die Auswahl der Substanzen wäre nicht schwer; es würde sich vornehmlich um Nitrate, Chlorate, Perchlorate und Permanganate handeln, deren Neigung zur Komplexbildung erwiesenermassen gering ist.

Das Hauptergebnis dieses Abschnittes möchte ich folgendermassen zusammenfassen:

Die scheinbaren, nach osmotischen Methoden gefundenen Abweichungen elektrolytisch stark dissociierter, anorganischer Salze vom Massenwirkungsgesetze lassen sich durch die Annahme des Auftretens gewisser chemischer Reaktionen beim Lösungsprozesse erklären, und zwar kommen als solche in erster Linie die Hydratation, ferner die Autokomplexbildung und die Hydrolyse in Betracht. Der Grad der Abweichung ist im allgemeinen abhängig von der mehr oder minder grossen Neigung der Ionen des betreffenden Salzes zur Komplexbildung. Ist die Neigung zur Komplexbildung auf ein Minimum gesunken, so erweist sich der experimentelle Befund mit dem Massenwirkungsgesetze in Übereinstimmung.

Zum Schlusse dieser Arbeit möchte ich Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Otto Wallach für die grosse Liberalität, mit welcher er mir die Hilfsmittel des Göttinger Instituts für meine Untersuchung zur Verfügung stellte, meinen aufrichtigsten Dank zum Ausdrucke bringen.

Bei der Ausführung der kryoskopischen Messungen hatte ich mich des Beistandes meines Kollegen Herrn Dr. Julius Meyer zu erfreuen, für dessen ausgezeichnete Hilfe ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

[1]) Vergl. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 584 Anmerk. (1899).
[2]) Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **5**, 375 (1901).

Göttingen und Freiberg i./S., November 1901.

Beitrag zur Kenntnis der Leitfähigkeiten gemischter Lösungen von Elektrolyten.

Von

Hans Wolf.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Über die Leitfähigkeit von Mischungen ist bisher verhältnismässig wenig bekannt. Klein[1]) untersuchte die elektrischen Leitfähigkeiten von Doppelsalzen, nachdem schon Paalzow[2]) und Bouchotte[3]) das Leitvermögen verschiedener Mischungen von Zinksulfat und Kupfersulfat, Svenson[4]) und Kohlrausch[5]) das Leitvermögen der Alaune, Grotrian[6]) das des Kaliumkadmiumjodids und Bender[7]) das von Mischungen von *NaCl* und *KCl* untersucht hatten. Letzterer veröffentlichte in einer zweiten Abhandlung[8]) noch einige Daten über Mischungen von *KCl* und *NaCl* mit *LiCl*, NH_4Cl und $BaCl_2$ untereinander. Gegenstand der Untersuchung waren demnach in der Hauptsache die aus isohydrischen Beeinflussungen resultierenden Leitfähigkeitsänderungen, die durch Arrhenius[9]) eine umfassendere Behandlung und zugleich eine Erklärung auf Grund seiner Theorie der isohydrischen Lösungen erfuhren.

Mischungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten wurden von Arrhenius[10]) in einer Arbeit: „Über die Änderung des elektrischen Leitvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters", eingehend untersucht, da sich aus den älteren Arbeiten auf diesem Gebiete (von Stephan[11]) und Lenz[12])) keine allgemeinen Schlüsse über den Einfluss der Nichtleiter auf das Leitvermögen der Elektrolyte ziehen liessen.

---

[1]) Wied. Ann. **27**, 151 (1886).
[2]) Pogg. Ann. **136**, 494 (1869).
[3]) Compt. rend. **62**, 955 (1864).
[4]) Beiblätter **2**. 46 (1878).
[5]) Wied. Ann. **6**, 1 (1879).
[6]) Wied. Ann. **18**, 177 (1883).
[7]) Wied. Ann. **22**, 179 (1884).
[8]) Wied. Ann. **31**, 872 (1887).
[9]) Wied. Ann. **30**, 51 (1887) und Diese Zeitschr. **2**, 284 (1888).
[10]) Diese Zeitschr. **9**, 487 (1892).
[11]) Wied. Ann. **16**, 673 (1882).
[12]) Mém. de l'Acad. Impér. de St.-Pétersbourg (7) **30**, Nr. 9 (1882).

In den letzten Jahren haben J. G. Mac Gregor und E. H. Archibald[1]) die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen, die zwei Elektrolyte ohne gemeinsame Ionen enthalten, untersucht. Ihr Beobachtungsmaterial, an dem sie eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den nach einer von ihnen aufgestellten Formel zur Berechnung der Gemischleitfähigkeit berechneten Werten fanden, beschränkt sich aber auf Mischungen einiger Alkalisalze (*KCl*, *NaCl*, K_2SO_4, Na_2SO_4), also sehr guter Elektrolyte. Es ist daher wohl mehr als gewagt, der MacGregorschen Formel allgemeine Gültigkeit zuzusprechen, zumal sie die besonders bei Mischungen schlechter Elektrolyte mit guten Elektrolyten stark ins Gewicht fallende Leitfähigkeitsbeeinflussung durch Vermehrung der inneren Reibung ganz ausser Acht lässt. Untersucht man eine wässerige Lösung von *KCl* und Essigsäure in Bezug auf ihr Leitvermögen, so findet man thatsächlich keine Übereinstimmung mit dem nach der MacGregorschen Formel berechneten Werte.

Es schien daher nicht überflüssig, weitere Versuche über die Leitfähigkeit von Gemischen anzustellen. Nachstehende Arbeit wurde unternommen in der Hoffnung, durch Bestimmung einiger neuer Daten etwas zur Aufklärung der die Leitfähigkeit von Mischungen bestimmenden Einflüsse beitragen zu können.

Theoretisches. Begrenzung der Untersuchung.

Das elektrische Leitvermögen eines gelösten Elektrolyten hängt von zwei Umständen ab: erstens vom Dissociationsgrade, d. h. dem Verhältnisse der dissociierten zu der gesamten Zahl der gelösten Moleküle, diese Grösse ist in hohem Masse abhängig von der Natur des Elektrolyten; zweitens von seiner Konzentration. Das andere Moment, von dem die Leitfähigkeit abhängig ist, ist der elektrolytische Reibungswiderstand, d. h. die Reibung der in der Lösung vorhandenen Ionen am Lösungsmittel und am gelösten Stoffe; diese Grösse steht in einem inneren Zusammenhange mit dem sog. inneren Reibungswiderstande (Viskosität) der Körper; Stoffe, die zähe Lösungen bilden, geben im allgemeinen auch geringere Leitfähigkeiten. Die Vermischung der beiden Einflüsse (Dissociationsgrad und elektrolytischer Reibungswiderstand) raubt den Erscheinungen ihre Übersichtlichkeit.

Eine weitere Komplikation wird in diese Verhältnisse gebracht, wenn ein Teil des Lösungsmittels, das im allgemeinen Wasser ist, durch ein gleiches Volum eines anderen Nichtleiters ersetzt wird. Arrhenius[2])

[1]) Phil. Mag. **45**, 151—157 (1898); Ref. Zeitschr. f. Elektrochemie **5**. 283 (1898).
[2]) Diese Zeitschr. **9**, 487 (1892).

untersuchte den Einfluss des zugesetzten Nichtleiters und fand, dass durch denselben sowohl der Dissociationsgrad als auch der Reibungswiderstand geändert wird, ersterer allerdings in sehr viel geringerem Grade als letzterer, wenigstens bei den von **Arrhenius** angewandten verhältnismässig geringen Konzentrationen des Nichtleiters. Stets wird der Dissociationsgrad verringert, die Reibung vergrössert; beide Momente äussern sich in gleichem Sinne, nämlich in einer Herabdrückung der Leitfähigkeit.

Noch verwickelter liegen die Dinge bei einer Lösung von zwei Elektrolyten. Mischt man zwei Elektrolyte, die kein Ion gemeinsam haben, sich also nicht ohne weiteres isohydrisch beeinflussen können, so müsste zwar die Leitfähigkeit des Gemisches, wenn man von etwaigen Veränderungen der Ionenbeweglichkeiten durch Veränderung des Mediums absieht, sich additiv berechnen lassen durch Summation der Einzelleitfähigkeiten der Komponenten des Gemisches. Das gilt aber nur unter der im allgemeinen unstatthaften Voraussetzung, dass die beiden gelösten Stoffe nicht chemisch aufeinander einwirken. Zwei gelöste Elektrolyte A_1K_1 und A_2K_2 werden nämlich miteinander reagieren im Sinne der Gleichung:

$$A_1K_1 + A_2K_2 \rightleftarrows A_1K_2 + A_2K_1.$$

Man hat also dann vier Elektrolyte in Lösung, und zwar Elektrolyte mit gemeinsamen Ionen. Damit sind die Bedingungen gegeben zu einer isohydrischen Beeinflussung, die eine Herabsetzung der Dissociation der gelösten Stoffe und damit eine Verminderung der Leitfähigkeit zur Folge haben würde. Die hieraus resultierende Leitfähigkeitsbeeinflussung kann unter Umständen recht erhebliche Beträge annehmen, wie späterhin gezeigt werden wird.

Zweitens kann die Leitfähigkeit eine Beeinflussung erfahren durch eine Änderung der Dissociation infolge des veränderten Mediums. Es ist von vornherein ersichtlich, dass eine Lösung von KCl in reinem Wasser viel stärker dissociiert ist als in einem Essigsäure-Wassergemische z. B., in dem die Menge der Essigsäure die des Wassers bedeutend überwiegt; denn die dissociierende Kraft der Essigsäure ist bedeutend geringer als die des Wassers.

Drittens wird die Leitfähigkeit von Lösungsgemischen beeinflusst durch Änderung des elektrolytischen Reibungswiderstandes. Dieser Einfluss setzt sich additiv zusammen aus der Beeinflussung, den der Elektrolyt A durch den Elektrolyten B erfährt, und der Beeinflussung, die der Elektrolyt B durch Zusatz des Elektrolyten A erfährt. Die Dinge werden noch verwickelter, wenn man in Betracht zieht, dass gar nicht zwei, sondern vier Elektrolyte in Lösung vorhanden sind.

Allerdings nur in der Theorie; praktisch kommen eine ganze Reihe von Momenten bei sehr vielen Lösungsgemischen gar nicht in Betracht; andere Momente kann man ausscheiden, wenigstens für eine grosse Zahl von Mischungen, wie im folgenden gezeigt werden soll.

I.

Ganz besonders geeignet sind zur Untersuchung Lösungen, die ein stark dissociiertes Salz einer starken Säure, z. B. KCl, in geringer Konzentration und einen schlechten Elektrolyten, z. B. Essigsäure, in relativ (in Verhältnis zur Konzentration des Salzes) starker Konzentration enthält. Es wird dann infolge der im Verhältnisse zur Avidität der Essigsäure enorm grossen Avidität der Salzsäure — die Ostwaldsche Dissociationskonstante beträgt für Salzsäure schätzungsweise 1·2, für Essigsäure dagegen nur 0·0000180 — sehr wenig HCl in Freiheit gesetzt und demgemäss ebensowenig Kaliumacetat gebildet, so dass man, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, annehmen kann, in der Lösung befinden sich nur die beiden ursprünglichen Elektrolyte.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Aviditäten der beiden Säuren nicht so sehr verschieden sind wie die der beiden oben genannten Säuren, wenn also in der Lösung z. B. eine Fettsäure und ein Salz einer anderen Fettsäure vorhanden sind. In diesem Falle gelingt es aber, die Mengen der neugebildeten Körper mit Hilfe des Guldberg-Waageschen Gesetzes der chemischen Massenwirkung zu berechnen.

In einer Lösung befinde sich anfangs das Salz $NaAc$ und die Säure HAc' mit den Ausgangskonzentrationen c_1, bezw. c_2. Beide Stoffe setzen sich momentan um im Sinne der Gleichung:

$$NaAc + HAc' \rightleftarrows HAc + NaAc'.$$

Alle vier Körper sind dissociiert, so dass sich eigentlich acht verschiedene Körper in der Lösung befinden, nämlich Na-, H-, Ac- und Ac'-Ionen, sowie undissociiertes $NaAc$, undissociiertes HAc', undissociiertes HAc und undissociiertes $NaAc'$. Das Gleichgewicht zwischen den beiden Säuren und den beiden Salzen stellt sich momentan ein. Die Konzentration der neuen Säure muss offenbar gleich der Konzentration des neuen Salzes sein und sei c_0. Die Konzentrationen der vier Verbindungen sind dann:

$$\begin{aligned} NaAc &= c_1 - c_0 \\ HAc' &= c_2 - c_0 \\ HAc &= c_0 \\ NaAc' &= c_0. \end{aligned}$$

Die Bedingungen des Gleichgewichts werden dann durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

(H Ionenkonzentration) $\times$ (Ac Ionenkonz.) $= k \times$ (Menge undissoc. HAc)
(H Ionenkonzentration) $\times$ (Ac' Ionenkonz.) $= k' \times$ (Menge undissoc. HAc')

oder:
$$(\overset{+}{H}).(\overset{-}{Ac}) = k.(HAc) \text{ und:}$$
$$(\overset{+}{H}).(\overset{-}{Ac'}) = k'.(HAc').$$

In diesen Gleichungen bedeuten k und k' die Dissociationskonstanten der Säuren HAc und HAc'. Von vornherein bekannt sind in den Gleichungen nur k und k'. Ac-Ionen liefert in der Hauptsache das Salz $NaAc$, während die wenigen Ac-Ionen der Säure HAc ohne merklichen Fehler wohl vernachlässigt werden können; unter der — wohlgemerkt nicht ganz zutreffenden — Annahme, dass $NaAc$ vollständig in seine Ionen gespalten ist, nimmt die Ac-Ionenkonzentration den Wert $c_1 - c_0$ an; aus den gleichen Gründen wäre dann die Ac'-Ionenkonzentration c_0, die Konzentration der undissociierten Säuren HAc und HAc' c_0, bezw. $c_2 - c_0$; danach gehen die beiden letzten Gleichungen, wenn x die H-Ionenkonzentration bedeutet, über in:

$$x.(c_1 - c_0) = k.c_0; \qquad x.c_0 = k'(c_2 - c_0).$$

$$\frac{c_1 - c_0}{c_0} = \frac{k}{k'} \cdot \frac{c_0}{c_2 - c_0},$$

$$\frac{(c_1 - c_0)(c_2 - c_0)}{c_0^2} = \frac{k}{k'},$$

$$c_0^2 + c_1 . c_2 - (c_1 + c_2) c_0 = \frac{k}{k'} \cdot c_0^2,$$

$$c_0^2\left(1 - \frac{k}{k'}\right) - c_0(c_1 + c_2) + c_1 c_2 = 0,$$

$$c_0 = \frac{(c_1 + c_2)k'}{2(k' - k)} + \sqrt{\frac{k'^2(c_1 + c_2)^2}{4(k' - k)^2} - \frac{k' c_1 . c_2}{k' - k}},$$

$$= \frac{1}{2\left(1 - \frac{k}{k'}\right)}\left[c_1 + c_2 - \sqrt{(c_1 - c_2)^2 + 4\frac{k}{k'} \cdot c_1 c_2}\right].$$

c_0 lässt sich also berechnen, und damit sind die Konzentrationen aller vier in der Lösung befindlichen Elektrolyte bekannt.

II.

Wenn zwei Elektrolyte in Lösung sind, müsste theoretisch jeder von beiden die Dissociation des anderen beeinflussen, ganz abgesehen von der Änderung des Dissocationsgrades infolge chemischer Vorgänge,

infolge des veränderten Mediums. Wenn aber eine geringe Menge eines Salzes und eine relativ grosse Menge von schlechtem Elektrolyt sich in der Lösung befinden, wie es in den weiterhin angeführten Versuchen der Fall ist, so wird die geringe Salzmenge den Dissociationsgrad der Säure nicht im mindesten beeinflussen, da das vom Salze eingenommene Volum im Verhältnisse zur grossen Menge des Lösungsmittels verschwindend klein ist. Eine Änderung des Dissocationsgrades α ist ja nach der Gleichung:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = c \cdot \varphi$$

nur möglich, wenn φ, d. h. die Verdünnung, eine andere wird, was aber hier nicht der Fall ist. Dagegen wird die Änderung des Dissociationsgrades des Salzes bei den verhältnismässig grossen von mir angewandten Säurekonzentrationen eine merkliche Grösse annehmen. Absolut gleich würde der Dissociationsgrad nur bleiben, wenn die dissociierende Kraft des zugesetzten schlechten Elektrolyten dieselbe wäre wie die des Wassers, was aber nicht der Fall ist (die dissociierende Kraft der Essigsäure im Verhältnisse zu der des Wassers ist allerdings nicht bekannt; man kann sich aber von ihrer Kleinheit einen Begriff machen, wenn man den von Nernst festgestellten Parallelismus zwischen Dielektrizitätskonstante und dissociierender Kraft ins Auge fasst; die Dielektrizitätskonstanten von Wasser und Essigsäure sind nach Drude[1]) 81, bezw. 10). Bis zu einem bestimmten Konzentrationsgrade der Säure ist aber, besonders bei guten Leitern wie KCl, wegen der kräftigen dissociierenden Wirkung des Wassers, die Änderung der Dissociation des Salzes minimal, so dass man sie ausser Betracht lassen kann. Auch Arrhenius hat das bei seinen Versuchen über die Änderung der Leitfähigkeit eines Elektrolyten durch Zusatz eines Nichtleiters[2]) gethan: „Wenn die zugesetzte Menge (des Nichtleiters nämlich) sehr klein (d. h. klein nur im Verhältnisse zur grossen Menge des Lösungsmittels) ist, kann man nicht ohne Berechtigung vermuten, dass das Lösungsmittel, wegen der kräftigen Wirkung des Wassers im Verhältnisse zu derjenigen des zugesetzten Nichtleiters, in Bezug auf ihre dissociierende Einwirkung auf den gelösten Elektrolyt als sehr wenig verändert betrachtet werden kann". Auch F. Goldschmidt[3]) fand das an seinen Versuchen über Leitfähigkeit von ammoniakalischen Salzlösungen bestätigt. Er untersuchte auch auf kryoskopischem Wege den Dissociationsgrad einer 0·02-

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 309 (1897).
[2]) Diese Zeitschr. **9**, 488 (1892).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 28, 124 (1901).

normalen $NaCl$-Lösung in reinem H_2O und in 0·991-normalem Ammoniak und fand, dass eine messbare Zurückdrängung der Dissociation durch das Ammoniak nicht stattfindet. Wesentlich anders liegen die Dinge, wenn eine grosse Menge des Wassers durch einen anderen Körper ersetzt wird; mit abnehmendem Wassergehalte des Lösungsmittels nimmt auch die dissociierende Kraft desselben stark ab, und der Dissociationsgrad des gelösten Salzes wird erheblich kleiner, um schliesslich, wenn alles Wasser durch das andere Lösungsmittel ersetzt ist, einen geringen, der dissociierenden Kraft desselben entsprechenden Dissociationsgrad anzunehmen. Dass hier recht unregelmässige Erscheinungen eintreten, geht auch aus den Versuchen von Lenz[1]) mit Alkohol hervor, zumal wenn man die eigenartigen Verhältnisse der inneren Reibung in Flüssigkeitsgemischen beachtet.

III.

Nach Arrhenius[2]) und R. Reyher[3]) besteht zwar zwischen innerer Reibung und Leitfähigkeit einer Lösung keine einfache Beziehung, wohl aber eine allgemeine Übereinstimmung, derart, dass mit der Zunahme der inneren Reibung eine Abnahme der Leitfähigkeit Hand in Hand geht, die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen also kleiner wird. In einem Lösungsgemische zweier Elektrolyte nun wirkt jeder von beiden auf die innere Reibung der Lösung ein, und zwar im allgemeinen vergrössernd; nur in mässig konzentrierten Lösungen von guten Elektrolyten (z. B. KCl) ist ceteris paribus, d. h. bei gleicher Temperatur, die innere Reibung kleiner als in reinem Wasser. Dagegen bewirken schon verhältnismässig geringe Zusätze eines Nichtelektrolyten oder schlechten Elektrolyten (z. B. Essigsäure) zu Wasser eine ganz erhebliche Zunahme der Viskosität, selbst wenn die Viskosität des zugesetzten Stoffs kleiner ist als die des Wassers, wie u. a. Arrhenius in der oben citierten Abhandlung gezeigt hat. Bei vielen gemischten Lösungsmitteln, in denen aber der eine Bestandteil Wasser sein muss[4]), geht mit steigendem Gehalte des anderen der Wert der inneren Reibung durch ein Maximum; das gilt auch für die in meinen Versuchen benutzten Wasser-

[1]) Loc. cit.

[2]) Über die innere Reibung verdünnter wässeriger Lösungen: Diese Zeitschr. 1, 298 (1887).

[3]) Diese Zeitschr. 2, 757 (1888).

[4]) Arrhenius fand z. B., dass durch Zusätze von Methylalkokol, Aceton oder Äthyläther zu Äthylalkohol die Viskosität desselben nicht vergrössert, sondern verkleinert wird.

Essigsäuregemische (nach Graham[1]); nur bis zu einem bestimmten Gehalte an Essigsäure steigt die Viskosität des Gemisches ungefähr proportional dem Essigsäurezusatze. Auch aus diesem Grunde wurden nur Lösungen untersucht, in denen die Essigsäurekonzentration eine bestimmte Grösse nicht übersteigt (bis etwa 2-norm.); der andere Grund wurde im vorigen Abschnitte angegeben.

In einer Mischung zweier Elektrolyte müssen nun die Moleküle des einen immer eine Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen des anderen bewirken. In einer Chlorkaliumessigsäurelösung ist folgendes zu beachten: Ein mässiger Gehalt von *KCl* erniedrigt die innere Reibung des Wassers; es ist demnach möglich, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen der Essigsäure ($H^{\cdot}$ und $C_2H_3O_2{}'$) in einer verdünnten Chlorkaliumlösung grösser ist als in reinem Wasser. Untersuchungen darüber existieren meines Wissens nicht, ausgenommen einige von Sackur[2]) in letzter Zeit angestellte. Aus diesen geht allerdings hervor, dass die Erhöhung der Ionenbeweglichkeit kaum den von Jahn angenommenen hohen Betrag erreicht (6 % für eine 0·01-norm. *KCl*-Lösung gegen eine $^1/_{600}$-norm.), es geht aber aus den Versuchen nicht hervor, dass überhaupt keine Erhöhung der Ionenbeweglichkeit eintritt. Die untersuchten Lösungen sind 0·01-norm. *KCl* + 0·5-norm. Weinsäure bei 18° und 25 %; 0·22-norm. Isobuttersäure + 0·01-norm. *KCl*, 0·22-norm. Isobuttersäure + 0·01-norm. *NaCl*; 0·55-norm. Isobuttersäure + 0·01-norm. *NaCl*, alle bei 18°. Die letzten drei Lösungen sind ganz ungeeignet, die Frage zu entscheiden, weil hier der viskositätserhöhende Einfluss der zugesetzten Säure schon ganz erheblich ins Gewicht fällt; die Leitfähigkeit des Salzes wird herabgedrückt, so dass nicht gesagt werden kann, ob nicht doch eine Erhöhung der Säureleitfähigkeit stattfindet, wenn auch die gefundene Gesamtleitfähigkeit kleiner ist als die Summe der Einzelleitfähigkeiten. Zur Entscheidung der Frage würde sich wohl eher eine Jodkaliumessigsäurelösung eignen, da die viskositätserniedrigende Wirkung des Jodkaliums ganz bedeutend grösser als die des Chlorkaliums ist: Arrhenius[3]) fand für die Normallösungen von *KJ* und *KCl* als Werte der inneren Reibung 0·912, bezw. 0·978 (bezogen auf Wasser = 1 bei derselben Temperatur). Eine Untersuchung dürfte aber trotzdem noch auf erhebliche Schwierigkeiten stossen, da alle im vorstehenden aufgeführten für die Leitfähigkeit von Lösungsgemischen in Betracht kommenden Momente in Rechnung zu ziehen

[1]) Über die Transpiration tropfbarer Flüssigkeiten: Lieb. Ann. **123**, 98 (1862).
[2]) Inaugural-Dissertation Breslau 1901. Diese Zeitschr. **38**, 129 (1901).
[3]) Loc. cit. 295.

wären und eine Trennung dieser Einflüsse von dem in Frage kommenden nahezu unmöglich sein dürfte.

Es wurde nun angenommen, dass die in dem Salz-Säuregemische befindlichen Ionen der Säure durch die geringe Menge des anwesenden Salzes (in meinen Versuchen meistens nur bis 0·03-norm.) garnicht oder doch nur in einem sehr geringen, der Viskositätserniedrigung durch *KCl* entsprechenden Grade in ihrer Ionenbeweglichkeit beeinflusst werden, und dieser etwaige Einfluss deshalb ganz ausser acht gelassen. Da auch die unter (I.) und (II.) erwähnten Einflüsse unberücksichtigt bleiben können — wenigstens in Chlorkaliessigsäurelösungen —, so muss angenommen werden, dass in diesen Lösungen die gefundene Erniedrigung der Leitfähigkeit nur auf eine Verminderung der Beweglichkeit der Ionen des Chlorkaliums (infolge der durch die anwesende Essigsäure bewirkten höheren Viskosität) zurückzuführen ist, und die Versuche bestätigten dies.

Experimenteller Teil.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Zwei Lösungen L_1 und L_2 verschiedener Elektrolyte von der Konzentration $2c_1$, bezw. $2c_2$ wurden beide zu den Konzentrationen c_1, bezw. c_2 verdünnt; dies geschah, indem 100 ccm der Lösung und 100 ccm Wasser in ein 200 ccm-Kölbchen gebracht und die entstandene neue Lösung zur schnelleren Mischung gut durchgeschüttelt wurde. Wenn Kontraktion eintrat, wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die beiden so entstandenen Lösungen wurden dann auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Dann wurden 100 ccm der Lösung L_1 und 100 ccm der Lösung L_2 in ein 200 ccm-Kölbchen gebracht und bei etwaiger Kontraktion wieder bis zur Marke aufgefüllt (mit Wasser); auch die Leitfähigkeit dieses Gemisches wurde bestimmt. Das Gemisch ist in Bezug auf den einen Elektrolyten c_1-normal, in Bezug auf den anderen c_2-normal; seine Leitfähigkeit müsste also, wenn die Leitfähigkeit von Mischungen sich additiv aus den Leitfähigkeiten ihrer einzelnen Komponenten zusammensetzen würde, gleich der Summe der beiden zuerst gemessenen Leitfähigkeiten sein. Die zur Mischung benutzten 100 ccm-Kölbchen wurden vor jedem Versuch gut mit destilliertem Wasser ausgespült, um die letzten Spuren der vorher benutzten Lösung zu entfernen, und dann mit der nun zu untersuchenden Lösung ausgespült. Die 200 ccm-Kölbchen wurden nach jedem Versuch mit Wasser ausgekocht und getrocknet.

Die Messungen wurden ausgeführt bei 25° im Thermostaten, der mittels eines Wasserstrahlgebläses durch Luftblasen gerührt wurde.

Wenn die Temperatur im Zimmer über 25° stieg, wurde Leitungswasser durchgeleitet oder mit Eiswasser gekühlt. Die Schwankungen des Thermometers betrugen $\pm 0{\cdot}05°$. Die Leitfähigkeiten wurden nach der Kohlrauschschen Wechselstrommethode gemessen. Benutzt wurden für weniger gut leitende Lösungen Tauchelektroden, für besser leitende in einem *U*-Gefäss angeordnete Elektroden. Auch die Elektroden wurden vor jedem Versuch mit der zu untersuchenden Lösung gut gespült.

Da das zur Verfügung stehende destillierte Wasser sehr schlecht war (einmal so schlecht, dass es mit $AgNO_3$ eine schwache Trübung gab), wurde versucht, dasselbe durch Durchsaugen von Luft zu verbessern, die nacheinander verdünnte Schwefelsäure (zur Entfernung von etwa anwesendem NH_3), Natronlauge (zur Entfernung der Kohlensäure) und Wasser passiert hatte. Das Wasser blieb aber trotzdem noch ziemlich schlecht; nach einstündigem Durchleiten von Luft betrug seine Leitfähigkeit immer noch $2{\cdot}0 \,.\, 10^{-6}$ (vorher $4{\cdot}0 \,.\, 10^{-6}$ und mehr). Nur für die schlechter leitenden Lösungen wurde derart verbessertes Wasser benutzt. Der Einfluss der Eigenleitfähigkeit des Wassers wurde nicht weiter in Betracht gezogen, trotzdem dieselbe in einigen schlechtleitenden Lösungen bis nahezu 2% der Leitfähigkeit der Lösung betrug. Der hierdurch bedingte Fehler fällt aber nicht so sehr ins Gewicht, als es den Anschein haben könnte, da er sowohl in der berechneten Summe der Einzelleitfähigkeiten als auch in der Gemischleitfähigkeit enthalten ist, in der Differenz beider aber, auf die es in den vorliegenden Versuchen ankommt, sich mehr oder weniger weghebt.

0·0282-norm. $KCl + n\,CH_3COOH$.

Benutzt wurde Kahlbaumsches Präparat, das nur Spuren von $NaCl$ enthielt. Dasselbe wurde durch Erhitzen von seinem Wassergehalte befreit und dann abgewogen und im Messkolben gelöst; der daraus berechnete Titer der Lösung betrug 2 . 0·0282 (genauer 0·02819). Die benutzte Essigsäure war augenscheinlich nicht ganz rein, wie sich aus ihrer um einen geringen Betrag zu hohen Leitfähigkeit ergab. Die Verunreinigung der Essigsäure fällt aber für das Resultat gar nicht ins Gewicht, noch viel weniger als der durch die Verunreinigungen des Wassers bewirkte Fehler; der durch das Wasser bewirkte Fehler ist in der berechneten Summe der beiden Einzelleitfähigkeiten zweimal enthalten, in der experimentell gefundenen Gesamtleitfähigkeit dagegen nur einmal, hebt sich also in der Differenz nicht ganz heraus, wohl aber ist dies der Fall bei dem durch die Essigsäure bewirkten Fehler, der sowohl in der berechneten als auch in der gefundenen Gemischleit-

fähigkeit in demselben Betrage auftritt. In der folgenden Tabelle befindet sich unter n die Normalität der Essigsäure, unter $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ die experimentell gefundenen Leitfähigkeiten des Salzes, bezw. der Säure, unter $\varkappa$ ber. die additiv berechnete ($\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2$), unter $\varkappa$ gef. die experimentell gefundene Gemischleitfähigkeit, unter d die Leitfähigkeitsabnahme, ausgedrückt in Prozenten der Salzleitfähigkeit, unter D die prozentische Depression der Salzleitfähigkeit pro Mol zugesetzter Essigsäure. Für d und D gelten die Beziehungen:

$$d = \frac{100\,(\varkappa \text{ ber.} - \varkappa \text{ gef.})}{\varkappa_1}$$

und:

$$D = \frac{d}{n}.$$

Tabelle 1.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
—	—	0·003827	—	0·003827	0·003827	—	—
1	1·874	0·003827	0·001871	0·005698	0·005114	15·3	8·1
2	0·935	0·003827	0·001522	0·005349	0·005070	7·3(?)	7·9(?)
3	0·467	0·003827	0·001160	0·004987	0·004833	4·0	8·6
4	0·234	0·003827	0·0008262	0·004653	0·004580	1·9	8·2
5	0·0292	0·003827	0·0002914	0·004118	0·004112	0·2	(5·4?)

Der Essigsäuretiter wurde durch Titration mit Barytlauge genau bestimmt. — Aus der grossen Konstanz der D-Werte geht hervor, dass die Leitfähigkeitsverminderung eine lineare Funktion des Säuregehalts ist. Eine grössere Konstanz zu erreichen, dürfte infolge der möglichen Versuchsfehler, die sich im Endresultat summieren können (Fehler beim Mischen der Lösungen, bei der Bestimmung der drei einzelnen Leitfähigkeiten, Temperaturschwankungen im Thermostaten u. s. w.), kaum zu erreichen sein. Den abweichenden Wert $D = 5{\cdot}4$ möchte ich nicht als Beleg für eine Erhöhung der Beweglichkeit der in der Lösung vorhandenen Essigsäureionen ansehen (infolge des anwesenden KCl; s. o. III), obgleich diese Annahme nicht ausser dem Bereiche der Möglichkeit liegt, sondern möchte ihn aus Versuchsfehlern erklären; eine innerhalb der Versuchsfehler liegende Differenz von 0·1 % im d-Werte würde nämlich in diesem Falle einer Differenz von $\left(\frac{1}{n} =\right)$ 3·4 im D-Wert entsprechen. Eine weitere Stütze dafür, dass in den untersuchten KCl-Essigsäuregemischen die Leitfähigkeitsverringerung nur auf eine Herabsetzung der Salzleitfähigkeit infolge vermehrter innerer Reibung zurückzuführen ist, liegt in der deutlich zu erkennenden Abhängigkeit der d-Werte von den Werten der inneren Reibung. Durch graphische

Interpolation fand ich aus den von Reyher[1]) bestimmten inneren Reibungskoëffizienten von $^1/_8$-, $^1/_4$-, $^1/_2$- und $^1/_1$-norm. Essigsäurelösungen bei 25°, bezogen auf Wasser = 1, für die innere Reibung meiner Lösungen folgende Werte:

0·0292-norm.	1·004	d = 0·2
0·234 „	1·029	d = 1·9
0·467 „	1·0565	d = 4·0
0·935 „	1·107	d = 7·3

Für die 1·874-norm. Lösung konnte der Wert der inneren Reibung nicht bestimmt werden, da höhere Konzentrationen als $^1/_1$-norm. von Reyher nicht untersucht wurden. Aus den Werten der inneren Reibung und den d-Werten lässt sich eine sehr nahe Beziehung erkennen, derart, dass die Leitfähigkeitsabnahme fast genau $^2/_3$ der Viskositätszunahme (in Prozenten) entspricht. Aus den Reyherschen Zahlen ergiebt sich für die Konzentrationen bis 1-norm. als mittlerer Wert der molaren Viskositätszunahme 12·27%; dieser Wert würde eine durchschnittliche molare Leitfähigkeitsabnahme von 8·2% ergeben; dies ist auch genau das Mittel aus den gefundenen D-Werten.

Tabelle 2.

0·025-norm. $NaCl + n$ Essigsäure.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	η	D
	—	0·002899	—	—	—	—	1·000	—
6	0·0242	0·002899	0·000262	0·003161	0·003155	0·2	1·003	8·6
7	0·194	0·002899	0·0008347	0·003734	0·003693	1·4	1·0245	7·3(?)
8	0·941	0·002899	0·001538	0·004437	0·004218	7·6	1·107	8·0
9	1·882	0·002899	0·001872	0·004771	0·004321	15·4	—	8·2

In dieser Tabelle sind unter η die Werte der inneren Reibung der Essigsäurelösungen angegeben. Der abweichende D-Wert 7·3 erklärt sich daraus, dass diese Versuche am Anfange und deshalb nicht mit der Routine wie z. B. die Versuche 1—5 angestellt wurden, also mit etwas grösseren Versuchsfehlern behaftet sind. Im übrigen ist auch hier eine sehr grosse Konstanz der D-Werte zu erkennen; die molare Leitfähigkeitserniedrigung ist nahezu dieselbe wie beim KCl (im Durchschnitt 8·0%, siehe Tabelle 3).

Die Konzentration der Säure wurde nicht durch Titration bestimmt, sondern durch Abwägen der berechneten Menge von ungefähr 96%iger Essigsäure und Auffüllen im Messkolben; die n-Werte sind daher nicht ganz genau, hängen aber so voneinander ab, dass jeder genau die Hälfte

[1]) Loc. cit. 749.

Tabelle 3.

0·02819-norm. $NaBr + n$ Essigsäure.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber	$\varkappa$ gef.	d	D
—	—	0·003206	—	—	—	—	—
10	1·88	0·003206	0·001827	0·005033	0·004526	15·8	8·4
11	0·94	0·003206	0·001481	0·004687	0·004430	8·0	8·5
12	0·47	0·003206	0·001122	0·004327	0·004199	4·0	8·56
13	0·235	0·003206	0·0008105	0·004017	0·003952	2·0	8·63

des vorhergehenden beträgt. Es zeigt sich auch hier eine sehr gute Konstanz der D-Werte (im Mittel $D = 8·5\%$); zugleich ist aber eine langsame Abnahme derselben mit wachsender Säurekonzentration zu erkennen; die Messungen wurden so exakt ausgeführt, dass sich diese Abnahme nicht aus Versuchsfehlern erklären lässt; sie ist wohl so zu erklären, dass auch die innere Reibung nicht im Verhältnis der zugesetzten Essigsäuremenge zunimmt, sondern zuerst schneller, später langsamer, wie auch aus Reyhers Messungen hervorgeht. Die Abnahme der D-Werte ist auch aus den Messungen der Essigsäure-Chlorkaliumgemische zu erkennen (für $n = 0·467$ war $D = 8·6$; für $n = 0·935$ und 1·874 dagegen nur 7·9, bezw. 8·1). Dieselbe Abnahme beachtete auch Goldschmidt an einigen seiner Messungen von Salzleitfähigkeiten in ammoniakalischem Medium (0·1-norm. $NaCl$; 0·02-norm. $NaCl$; 0,0199-norm. $LiCl$ und 0·02 KNO_3; bei den beiden letzten Salzen ist die Abnahme sogar ziemlich bedeutend; beim $LiCl$ ist für n(des Ammoniaks) $= 1·047$ $D = 4·6$, für $n = 12·13$ ist $D = 2·5$. Beim KNO_3 ist für $n =$ 2·06, bezw. 11·75 $D = 2·8$, bezw. 2·0).

Es schien nun wissenswert, welchen Betrag die D-Werte annehmen, wenn an Stelle der Essigsäure äquimolekulare Mengen eines Nichtleiters treten. Es liegen zwar Messungen von Arrhenius darüber vor; dieselben beziehen sich aber nicht auf äquimolekulare Mengen des zugesetzten Nichtleiters, sondern auf Volumprozente. Als Nichtleiter wurde Äthylalkohol gewählt. Die Normalitäten der Lösungen (in Bezug auf Alkohol) wurden berechnet aus der abgewogenen Menge von 99·8%igem Alkohol. In den folgenden Tabellen bedeutet n die Normalität des Alkohols, $\varkappa_1$ die spez. Leitfähigkeit der rein wässerigen Lösung, $\varkappa$ die im Alkohol-Wassergemisch; d und D haben dieselbe Bedeutung wie in den vorigen Tabellen (siehe Tabelle 4 und 5).

Beide Salze werden also durch gleiche Mengen Alkohol um fast genau denselben Betrag in ihrer Leitfähigkeit herabgedrückt; auch eine langsame Abnahme der D-Werte mit steigender Alkoholkonzentration ist zu erkennen. Die geringe Abweichung der D-Werte für $n = 0·234$ lässt

Tabelle 4.

0·02819-norm. *NaBr* + *n* Alkohol.

Versuchs-Nummer	n	$\varkappa_1$	$\varkappa$	d	D
14	1·874	0·003206	0·002443	23·8	12·7
15	0·937	0·003206	0·002802	12·6	13·45
16	0·468	0·003206	0·002995	6·4	13·6
17	0·234	0·003206	0·003110	3·0	12·9

Tabelle 5.

0·02819-norm. *KCl* + *n* Alkohol.

Versuchs-Nummer	n	$\varkappa_1$	$\varkappa$	d	D
18	1·874	0·003841	0·002919	24·0	12·8
19	0·937	0·003841	0·003354	12·6	13·4
20	0·468	0·003841	0·003597	6·4	13·6
21	0·234	0·003841	0·003721	3·1	13·3

sich wohl aus Versuchsfehlern erklären, vielleicht auch dadurch, dass die innere Reibung bei geringeren Zusätzen von Alkohol zu Wasser verhältnismässig weniger stark wächst, als bei grösseren Zusätzen (entsprechend der grösseren Kontraktion des Gemisches bei höheren Alkoholgehalten). Ein solcher Verlauf der Werte der inneren Reibung scheint aus den Messungen von Arrhenius[1]) hervorzugehen. Dieser findet nämlich bei 24·7° für ein Gemisch, das 5 Volumprozente Alkohol enthält, eine Viskositätserhöhung von 16·7%, für den doppelten Gehalt an Alkohol aber mehr als das Doppelte, nämlich 34·8%. Aus den bisherigen Messungen ergeben sich folgende *D*-Werte (im Mittel):

Für	*KCl*	+ Essigsäure	$D = 8{\cdot}2$
„	*NaBr*	+ Essigsäure	$D = 8{\cdot}5$
„	*KCl*	+ Alkohol	$D = 13{\cdot}3$
„	*NaBr*	+ Alkohol	$D = 13{\cdot}2$

Zusätze von Alkohol erniedrigen also die Leitfähigkeit erheblich mehr als äquimolekulare Essigsäurezusätze. Die molare Leitfähigkeitserniedrigung wächst bei gleichzeitiger Erhöhung der inneren Reibung; eine nahe Beziehung zwischen beiden Grössen konnte aber nicht gefunden werden. Für ein 5 Volumprozente Alkohol enthaltendes Alkohol-Wassergemisch fand Arrhenius, wie schon oben gesagt, bei etwa 25° eine Viskositätszunahme von 16·7% gegenüber reinem Wasser; die Normalität eines solchen Gemisches in Bezug auf Alkohol würde sich auf 0·637 ungefähr berechnen (wenn man 0·79 als spez. Gew. des Alkohols annimmt); die Normalität der 10%igen Mischung wäre dem-

[1]) Diese Zeitschr. 1, 288 (1887).

nach 1·274. Für die beiden Gemische ergeben sich so als Werte der molaren Viskositätserhöhung 26·2, bezw. 27·3 %, als Mittelwert also 26·8 %; demnach würden sich als Quotient der prozentischen Viskositätserhöhung und der prozentischen (dadurch bedingten) Leitfähigkeitsherabsetzung der Wert 2 ergeben (=26·8:13·3); für Essigsäure hatte sich dagegen der Wert $^3/_2$ ergeben (siehe oben!). Eine einfache Beziehung zwischen innerer Reibung und Leitfähigkeit ist also nicht zu erkennen, sondern nur ein allgemeiner Parallelismus.

Um zu untersuchen, ob ein wesentlich anderes Ergebnis sich zeigt, wenn die Salzkonzentration sich ändert, wurden Gemische von Essigsäure- und $^1/_4$-norm., bezw. $^1/_2$-norm. *KCl*-Lösungen untersucht. Die Ergebnisse sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 6.

0·250-norm. $KCl + n$ Essigsäure.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef	d	D
22	3·11	0·030572	0·001912	0·032484	0·02418	27·2	8·7
23	1·556	0·030572	0·001738	0·03231	0·027834	14·6	9·4
24	0·778	0·030572	0·001372	0·03194	0·029634	7·6	9·7
25	0·1945	0·030572	0·0007305	0·03130	0·030711	1·9	9·95

Tabelle 7.

0·500-norm. $KCl + n$ Essigsäure.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
26	3·11	0·05852	0·001912	0·06043	0·04420	27·7	8·9
27	1·556	0·05852	0·001738	0·06026	0·05142	15·1	9·7
28	0·778	0·05852	0·001372	0·05989	0·05532	7·8	10·0
29	0·1945	0·05852	0·0007305	1·05926	0·058175	1·8	9·3
30	0·92[1])	0·058542	0·001487	0·060029	0·05466	9·2	9·9
31	0·46[1])	0·058542	0·001122	0·05966	0·05688	4·75	10·3

Die molare Leitfähigkeitserniedrigung wächst also mit steigender Salzkonzentration, wenn auch langsam; worauf dies beruht, ist ungewiss; höchstwahrscheinlich hängt es aber damit zusammen, dass in den stärker konzentrierten *KCl*-Lösungen der Dissociationsgrad des Salzes ein geringerer ist als in den schwächer konzentrierten Lösungen. Für Nichtleiter hat Arrhenius eine solche Abhängigkeit gefunden; die Leitfähigkeit des Zinksulfats z. B., das verhältnismässig schwach dissociiert ist, wird durch Alkohol viel stärker herabgedrückt als die einer äquimolekularen Lösung eines stark ionisierten Salzes, z. B. KNO_3. Dasselbe

[1]) Die Titer sind durch Abwägen von 96 %iger Säure bestimmt und nicht ganz genau.



gilt für stärkere oder schwächere Dissociationsgrade desselben Elektrolyten, d. h. für verdünnte und konzentrierte Lösungen desselben, wie aus den Ergebnissen der beiden folgenden Tabellen verglichen mit denen der Tabellen 4 und 5 hervorgeht.

Tabelle 8.

0·250-norm. $KCl + n$ Alkohol.

Versuchs-nummer	n	$\varkappa_1$	$\varkappa$	d	D
32	3·111	0·03052	0·01923	37·0	11·9
33	1·556	0·03052	0·02422	20·65	13·3
34	0·778	0·03052	0·02722	10·8	13·9
35	0·194	0·03052	0·02968	2·8	14·2

Tabelle 9.

0·50-norm. $KCl + n$ Alkohol.

Versuchs-Nummer	n	$\varkappa_1$	$\varkappa$	d	D
36	3·111	0·05854	0·03689	37·0	11·9
37	1·556	0·05854	0·04639	20·75	13·35
38	0·778	0·05854	0·05219	10·8	13·95
39	0·194	0·05854	0·05687	2·85	14·6

Die mittlere molare Leitfähigkeitserniedrigung ist für 0·0282-norm. Chlorkalium (für die Alkoholkonzentrationen bis 1-norm.) etwa 13·5, für 0·25- und 0·5-norm. (für dasselbe Konzentrationsintervall) etwa 13·9; die Verschiedenheit ist also ziemlich gering, aber doch merklich. Auch für 0·25- und 0·5-norm. KCl besteht ein geringer Unterschied, derart, dass der höheren Salzkonzentration ein höherer D-Wert entspricht. (Diese Versuche wurden so genau ausgeführt, dass sich die Differenz nicht aus Versuchsfehlern erklären lässt.) Eine wesentlich grössere Differenz weisen die D-Werte der KCl-Essigsäurelösungen auf; für die KCl-Konzentration 0·0282-, 0·25- und 0·5-norm. steigen sie von 8·3 auf 9·7, bezw. 10·0 (für gleiche Essigsäurekonzentrationen). Die Leitfähigkeit ist gleich dem Produkt aus Dissociationsgrad und Summe der Ionenbeweglichkeiten. Nimmt man nach dem Vorgange von Arrhenius an, dass die Leitfähigkeitserniedrigung bei Alkoholzusatz in der Hauptsache auf den zweiten Faktor zurückzuführen sind, die Änderung des Dissociationsgrades dagegen (bis zu bestimmten hohen Alkoholgehalten) unmerklich ist, so erklärt sich die Konstanz der D-Werte für verschiedene Salzkonzentrationen. Wenn sich mit steigender Salzkonzentration ein Wachsen des D-Wertes bemerkbar macht, so ist das ein Zeichen dafür, dass ein Dissociationsrückgang doch vorhanden ist und bei höheren Konzentrationen des Salzes sich mehr geltend macht als bei niedrigeren. Das schnellere Wachsen der D-Werte in Wasser-Essigsäuregemischen

(im Vergleiche zu Wasser-Alkoholgemischen) weist darauf hin, dass Essigsäure die Dissociation stärker herabdrückt als Alkohol (in äquimolekularer Menge). Dieses abweichende Verhalten der Essigsäure lässt sich nicht ohne weiteres erklären. Der Dissociationsgrad des Salzes ist in erster Linie abhängig von der im Gemische enthaltenen Wassermenge oder auch von dem Volum der durch den anderen Stoff verdrängten Wassermenge. Aus den spezifischen Gewichten des Alkohols $= 0{\cdot}79$ und der Essigsäure $= 1{\cdot}055$ bei 15^0 ergiebt sich, dass ein Mol Alkohol etwa denselben Raum einnimmt, wie ein Mol Essigsäure, die restierenden Wassermengen bei äquimolekularen Gehalten an Alkohol, bezw. Essigsäure also gleich sind. Nun ist aber zu bedenken, dass auch der zugesetzte Stoff dissociierende Wirkungen ausübt; die des Alkohols ist aber bedeutend stärker als die der Essigsäure (Dielektrizitätskonstante des Alkohols ungefähr 25, die der Essigsäure nur etwa 10), so dass durch Essigsäure die Dissociation in der That stärker als durch Alkohol herabgedrückt werden müsste.

Es wurde nun versucht, zu berechnen, welchen Betrag die durch chemische Reaktionen in den untersuchten KCl-Essigsäuregemischen hervorgerufene Dissociationsbeeinflussung annimmt. Das Resultat war ein negatives. Nach der oben (unter I.) entwickelten Formel wurde c_0, d. i. die Konzentration der neugebildeten Säure (HCl) und zugleich die des neugebildeten Salzes ($KC_2H_3O_2$) für 0·0282-norm. KCl + 1·87-norm. $KC_2H_3O_2$ berechnet. Es ergab sich $c_0 = 0{\cdot}0087$, wenn man als Dissociationskonstante der Salzsäure den Wert 1·21 annimmt, der von Ostwald[1]) schätzungsweise für Trichloressigsäure ermittelt wurde; die Dissociationskonstanten von HCl und $HC_2Cl_3O_2$ liegen jedenfalls nicht weit auseinander. Aus der Gleichung (s. oben S. 226):

$$x = \frac{k'(c_2 - c_0)}{c_0}$$

wird nun die H-Ionenkonzentration im Gemische berechnet und zu $x = 0{\cdot}00385$ gefunden. Die H-Ionenkonzentration in der reinen Essigsäurelösung ohne Salzzusatz war dagegen 0·0058, also bedeutend grösser (berechnet aus der Beziehung $i^2 = k(c - i)$). Der Wert 0·00385 ist offenbar falsch, da die Inversionsgeschwindigkeit schwacher Säuren durch Zusatz eines Salzes einer starken Säure nicht vermindert, sondern eher vermehrt wird[2]); daraus folgt, dass auch der Dissociationsgrad der Säure, für den ja die Inversionsgeschwindigkeit ein Mass ist, zum mindesten

[1]) Diese Zeitschr. 3, 422 (1889).
[2]) Nach den Beobachtungen von Arrhenius.

nicht in dem berechneten Masse verringert wird. Die oben aufgestellten Massenwirkungsgleichungen gelten also offenbar in diesem Falle nicht. Die durch chemische Reaktionen im *KCl*-Essigsäuregemische bedingte etwaige Leitfähigkeitsänderung wurde daher ganz ausser Betracht gelassen, zumal sich bisher ein irgendwie merklicher störender Einfluss in dieser Richtung nicht bemerkbar machte.

Es wurden dann einige Mischungen von *KCl* mit einer (im Vergleiche zu Essigsäure etwa 87 mal) stärkeren Säure, nämlich Monochloressigsäure, untersucht. Der Säuretiter wurde durch Titration mit Barytlauge bestimmt. In der folgenden Tabelle bedeutet n_1 den Salztiter, n_2 den Säuretiter; die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie in Tabelle 1. Die benutzte Chloressigsäure war Kahlbaumsches Präparat und sehr rein, wie sich aus der gemessenen Leitfähigkeit einer $^1/_8$-norm. Lösung ergab, die mit dem in den Kohlrauschschen Tabellen angegebenen Werte sehr gut übereinstimmte.

Tabelle 10.

$n_1\,KCl + n_2\,HCH_2ClO_2$.

Vers.-Nr.	n_1	n_2	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa_{ber.}$	$\varkappa_{gef.}$	d	D
40	0·50	2·05	0·05852	0·01771	0·07623	0·06176	24·7	11·8
41	0·50	1·023	0·05854 [1])	0·01508	0·07362	0·06543	13·8	13·7
41	0·25	2·05	0·3057	0·01771	0·04828	0·04115	23·3	11·4
43	0·25	1·023	0·30523 [1])	0·015083	0·04561	0·04121	14·4	14·1

Zur besseren Übersicht der bisher erhaltenen Resultate wurden die experimentell gefundenen d-Werte (prozentischer Rückgang der Salzleitfähigkeit) als Ordinaten, die zugehörigen n-Werte (Titer der Säure, bezw. des Alkohols) als Abscissen in ein Koordinatensystem eingetragen. In Fig. 1 ist der Verlauf der Leitfähigkeitsabnahme in Wasser-Essigsäure- und Wasser-Alkoholgemischen dargestellt. Der Gang der Kurven ist sehr regelmässig; zuerst gehen sie nahezu geradlinig, später verflachen sie langsam.

Fig. 2 zeigt die Kurven für 0·5- und 0·25-norm. *KCl* in Wasser-Monochloressigsäuregemischen; zum Vergleiche wurde die Kurve für 0·5 *KCl* + Essigsäure hinzugefügt. Ein Blick auf die Figur zeigt zwei Auffälligkeiten; erstens, dass die Chloressigsäurekurven beträchtlich über der Essigsäurekurve liegen, zweitens, dass sie sich schneiden, während die Essigsäurekurven für 0·5 *KCl* und 0·25 *KCl* nebeneinander laufen

[1]) Es wurden zwei verschiedene $^1/_2$-norm. und zwei verschiedene $^1/_4$-norm *KCl*-Lösungen benutzt, woraus sich die kleinen Abweichungen in den Leitfähigkeitswerten erklären.

(Fig. 1). Die Beeinflussung beträgt im Essigsäuregemische für $n = \frac{1}{1}$ 9·9, bezw. 9·5 %, im Chloressigsäuregemische für dieselben Konzentrationen 13·6, bezw. 14·2; das stärker konzentrierte Salz wird also durch Chloressigsäure weniger beeinflusst als das schwächer konzentrierte Salz, im Gegensatze zu allen bisherigen Beobachtungen. Für den Säuretiter $n = \frac{2}{1}$ zeigt sich dagegen wieder die sonst beobachtete stärkere Beeinflussung des höher konzentrierten Salzes[1]). Man könnte geneigt sein,

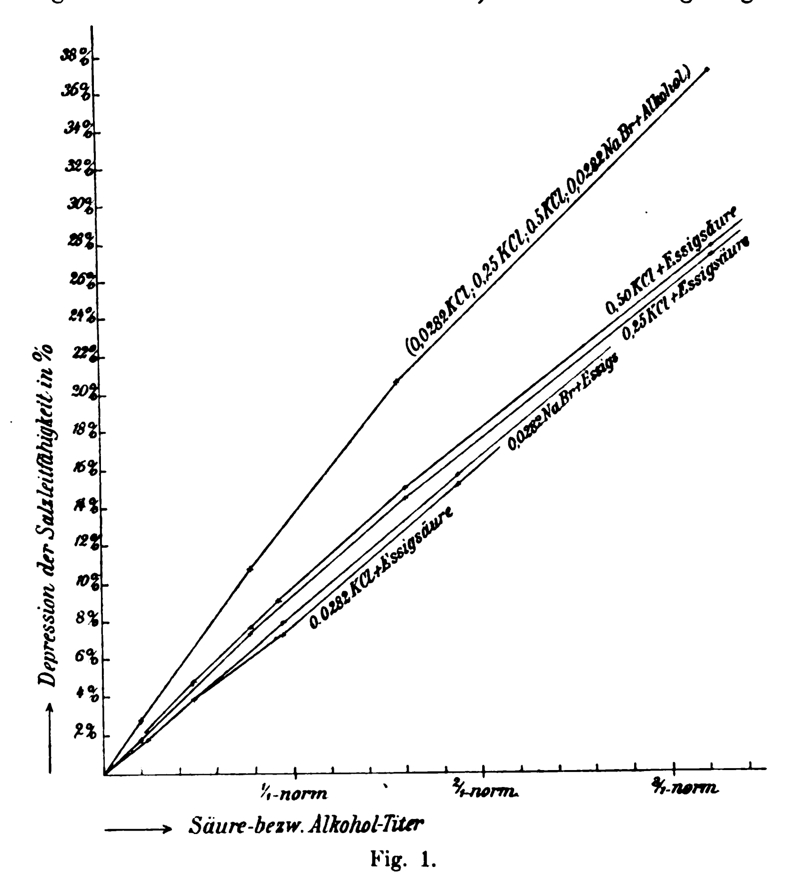


Fig. 1.

die stärkere Herabsetzung durch Chloressigsäure auf eine grössere innere Reibung der Chloressigsäurelösungen zurückzuführen. Messungen über die innere Reibung liegen hier nicht vor; aus der gleichen Konstitution der Essigsäure und der Chloressigsäure kann man aber wohl mit Recht schliessen, dass die innere Reibung beider Säuren sehr wenig voneinander

[1]) Die Vermutung lag nahe, dass Versuchsfehler vorliegen; die Versuche wurden daher wiederholt, gaben aber nahezu dasselbe Ergebnis.

abweicht[1]). Selbst wenn aber die der Chloressigsäure grösser wäre, könnte sie doch nicht erklären, warum in dem einen Falle die Leitfähigkeit der konzentrierteren *KCl*-Lösung schwächer beeinflusst wird als die der verdünnteren. Vielleicht lässt sich die Sache so erklären: Es wurde bisher angenommen, dass die Abnahme der Gemischleitfähigkeit vollständig auf Kosten der Salzleitfähigkeit zu setzen ist, die Säureleitfähigkeit dagegen nicht verändert wird. Das entspricht aber doch nur innerhalb gewisser Grenzen den thatsächlichen Verhältnissen; es wäre möglich, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der in der Säure enthaltenen Ionen in einer konzentrierten *KCl*-Lösung eine geringere ist als in reinem Wasser. Nimmt man ganz willkürlich an, dass ein Salzgehalt = $^1/_4$-norm. die Säureleitfähigkeit um 1 % erniedrige, so müsste nach dem bisher Gefundenen in $^1/_2$-norm. *KCl*-Lösung die Säureleitfähigkeit um ungefähr 2 % erniedrigt werden. Berechnet man unter dieser Voraussetzung die d-Werte, dann verschwindet die Abweichung, d. h. die Leitfähigkeit des stärker konzentrierten Salzes wird stärker herabgedrückt. Gegen diese Erklärung würde allerdings wieder der Umstand sprechen, dass die genannten *KCl*-Lösungen eine geringere Reibung als reines Wasser haben, die Säureleitfähigkeit also eher wachsen müsste. Die wahrscheinlichste Erklärung ist die, dass durch chemische Reaktionen im System Salz — Säure isohydrische Beeinflussungen der Dissociation entstehen; dadurch wird die starke Abweichung im Verhalten der Chloressigsäure von der Essigsäure erklärt, die infolge ihrer geringen Affinität nur in sehr geringem Masse chemisch auf das Salz wirkt. Die Grösse der isohydrischen Beeinflussung in Rechnung zu ziehen, ist unmöglich, weil bei den starken Elektrolyten das Massenwirkungsgesetz nicht gilt, wie auch oben für *KCl*-Essigsäuremischungen gezeigt wurde.

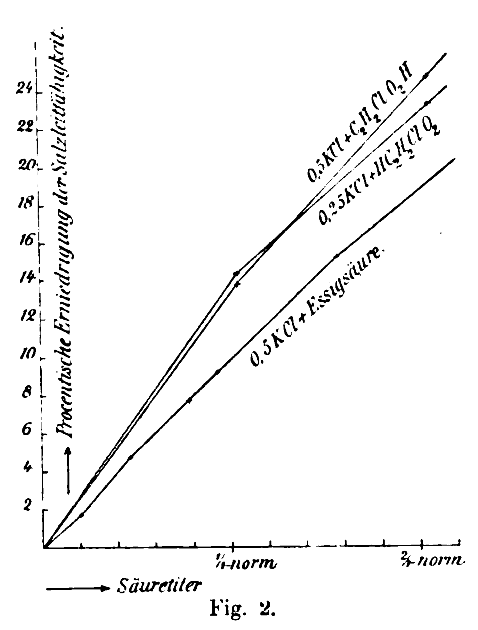


Fig. 2.

[1]) Da die Chloressigsäure mehr „aktive" Molekeln enthält, müsste die innere Reibung eher kleiner sein (siehe Arrhenius, Diese Zeitschr. 1, 297. 1887).

Es wurde nun untersucht, wie die Dinge liegen bei einer Säure, deren Affinität zwischen der der Chloressigsäure und der der Essigsäure liegt. Zu dem Zwecke wurden Weinsäurelösungen mit denselben *KCl*-Konzentrationen untersucht. Das Resultat war ein negatives, da sich beim Zusammengiessen der *KCl*- und der Weinsäurelösungen besonders bei hohen Säurekonzentrationen ein weisser, krystallinischer Körper in grosser Menge abschied; dieser Körper war augenscheinlich saures weinsaures Kalium, das bekanntlich in Wasser schwer löslich ist. Die Leitfähigkeiten der Gemische sind nicht genau, da sie Schwankungen unterlagen; diese sind wohl daraus zu erklären, dass die Abscheidung des Tartrats nicht sofort quantitativ erfolgte. Wenn sich das Elektrodengefäss einige Minuten im Thermostaten befand, setzte sich an den Elektroden das Tartrat an; die Elektroden liessen sich durch Salzsäure von dem Niederschlage befreien, nicht aber durch Bespülen mit Wasser, was offenbar auch ein Beweis dafür ist, dass der abgeschiedene Körper saures Tartrat war.

Tabelle 11.

$n_1\,KCl + n_2$ Weinsäure.

Vers.-Nr.	n_1	n_2	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	Däqu.
44	0·5	3·111	0·05854	0·01140	0·06994	0·07609	— 8·1	—
45	0·5	1·556	0·05854	0·009648	0·06819	0·08091	— 18·7	—
46	0·5	0·889	0·05854	0·007200	0·06574	0·07157	— 8·9	—
47	0·5	0·222	0·05854	0·003602	0·06214	0·06059	+ 2·7	12·0
48	0·25	3·111	0·03052	0·01140	0·04192	0·04347	— 3·7	—
49	0·25	1·556	0·03052	0·009648	0·04017	0·04454	— 10·9	—
50	0·25	0·889	0·03052	0·007200	0·03772	0·04105	— 8·8	—
51	0·25	0·222	0·03052	0·003602	0·03412	0·03369	+ 1·4	6·4

Die Weinsäuretiter sind dieselben wie die Essigsäuretiter in den entsprechenden *KCl*-Essigsäuregemischen. Die Weinsäurelösungen wurden hergestellt durch Abwägen der berechneten Mengen fester Weinsäure; die Titer sind angegeben in Äquivalenten. Ebenso bedeutet $D_{äq.}$ die Depression der Salzleitfähigkeit pro Äquivalent der zugesetzten Säure; die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie in Tabelle 10.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, waren nun in der Mehrzahl (6 von 8) der Gemische die gefundenen Leitfähigkeiten zum Teil ganz beträchtlich grösser als die additiv berechneten, trotzdem ein grosser Teil des Kaliums durch das ausgefallene Tartrat aus der Lösung entfernt worden war, und auch die durch Zusatz von Weinsäure vergrösserte innere Reibung[1]) die *KCl*-Leitfähigkeit erniedrigen müsste. Nun lässt

[1]) Messungen über die innere Reibung von Weinsäurelösungen sind bisher nicht angestellt worden; nach der Molekulargrösse der Weinsäure zu urteilen, muss

sich die chemische Reaktion, die zwischen KCl und Säure stattfindet, darstellen durch die Gleichung:

$$K^{\cdot} + H_2C_4H_4O_6 = H^{\cdot} + KHC_4H_6O_6,$$

d. h. an die Stelle der verschwindenden K-Ionen tritt eine gleiche Zahl H-Ionen, deren Beweglichkeit fünfmal so gross ist wie die des Kaliumions. Die daraus resultierende Zunahme der Leitfähigkeit nimmt bei höheren Konzentrationen der Weinsäure Beträge an, die die durch höhere Viskosität bewirkte Leitfähigkeitsabnahme weit übersteigt. Dass auch dieser Einfluss sich stark geltend macht, zeigen die Versuche 47 und 51, wo die Menge der gebildeten Salzsäure infolge der geringen Weinsäurekonzentration gering ist: hier bildete sich auch nur ein sehr geringer Niederschlag von Tartrat. Bei hoher Säurekonzentration machen sich dann die isohydrischen Einflüsse stärker geltend in dem Sinne, dass sie die H-Ionenkonzentration und damit die Leitfähigkeit erniedrigen (Versuch 44 und 48). Eine Schätzung des Betrages der drei Einflüsse ist natürlich unmöglich.

Wesentlich übersichtlicher gestalten sich die Verhältnisse, wenn die Salzkonzentration einen geringen Betrag hat, wie die folgenden beiden Tabellen zeigen. n ist in diesen der Säuretiter.

Tabelle 12.

0·0282-norm. $KCl + n$ Weinsäure.

Vers.-Nr.	n[1])	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
52	1·874	0·003841	0·001024	0·01408	0·01323	22·1	11·8
53	0·937	0·003841	0·007840	0·01168	0·01129	10·3	10·9
54	0·47	0·003841	0·005661	0·009502	0·009323	4·7	10·0
55	0·234	0·003841	0·004021	0·007862	0·007768	2·4	10·4

Tabelle 13.

0·0282-norm. $NaBr + n$ Weinsäure.

Vers.-Nr.	n[1])	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
56	1·874	0·003207	0·010237	0·013444	0·012786	20·8	10·9
57	0·937	0·003207	0·007840	0·01105	0·01073	9·9	10·5
58	0·468	0·003207	0·005661	0·008868	0·008724	4·5	9·6
59	0·234	0·003207	0·004021	0·007228	0·007150	2·4	10·4

Die Übereinstimmung der D-Werte ist ziemlich gut; es macht sich mit wachsender Säurekonzentration jedoch ein Steigen der D-Werte bemerkbar; die Depression wächst nicht in gleichem Verhältnis, sondern

aber die innere Reibung grösser sein als die äquimolekularer Essigsäurelösungen, der Grössenordnung nach etwa ebenso gross, wie die äquivalenter Essigsäurelösungen

[1]) Äquivalent-normal.

beschleunigt mit wachsender Säurekonzentration. Am besten ist dies aus Fig. 3 ersichtlich; diese enthält zum Vergleiche die 0·0282 *NaBr*-Essigsäurekurve[1]). Der Leitfähigkeitsrückgang in den untersuchten *KCl*-Weinsäure- und *NaBr*-Weinsäuregemischen dürfte zum grössten Teile auf die durch Weinsäurezusatz vergrösserte innere Reibung zurückzuführen sein; aber auch andere Einflüsse dürften wirksam sein, da in anbetracht der immerhin nicht geringen Avidität der Säure und den angewandten erheblichen Säurekonzentrationen sicher chemische Reaktionen, wenn auch nur in begrenztem Masse, in den untersuchten Systemen stattfinden.

In den bisher untersuchten Mischungen von anorganischen Salzen mit stärkeren organischen Säuren (Weinsäure und Chloressigsäure) liess sich der Betrag der durch chemische Reaktionen hervorgerufenen isohydrischen Dissociationsbeeinflussung nicht berechnen. Das erklärt sich daraus, dass die in Freiheit gesetzte starke Mineralsäure nicht dem Massenwirkungsgesetze gehorcht, d. h. es gilt für sie nicht die Beziehung:

$$\frac{(\text{Kationenkonzentration}) \times (\text{Anionenkonzentration})}{(\text{Konzentration des undisociierten Elektrolyten})} = \text{konst.}$$

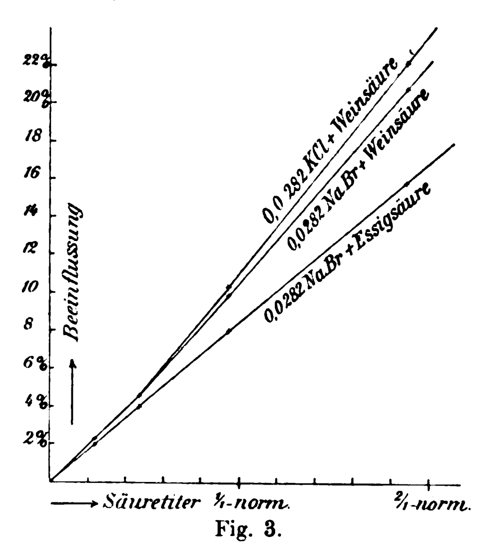


Fig. 3.

Es wurde nun untersucht, ob es gelingt, die isohydrische Beeinflussung in Mischungen einer Fettsäure mit dem Salze einer anderen Fettsäure quantitativ in Einklang zu bringen mit den Ergebnissen der experimentell gefundenen Gemischleitfähigkeiten.

In Lösungsgemischen von *KCl* (in geringer Konzentration) und Essigsäure wurde die Leitfähigkeit nur beeinflusst durch die vergrösserte innere Reibung, die mit der Grösse der Beeinflussung in einem engen Zusammenhange stand, chemische Reaktionen spielen sich in der genannten Mischung nur zu einem sehr geringen Betrage ab, der die Leit-

[1]) Die Versuche mit *NaBr* sind augenscheinlich — dem sehr regelmässigen Gange der Kurve nach zu urteilen — viel genauer als die entsprechenden *KCl*-Essigsäureversuche.

fähigkeit nur unmerklich zu beeinflussen vermag. In Lösungen eines fettsauren Salzes und Essigsäure dagegen kommt ausser diesem Einflusse noch der isohydrische Einfluss in sehr hohem Grade in Betracht. Gelingt es, diesen zu isolieren und in Rechnung zu ziehen, dann müsste sich die so berechnete von der experimentell gefundenen Gemischleitfähigkeit in annähernd demselben Grade unterscheiden wie in den *KCl*-Essigsäuregemischen; d. h. die für die Fettsäuresalze derart gefundenen Kurven müssten sich mehr oder weniger an die *KCl*-Kurve anschliessen.

Untersucht wurden die Mischungen *Na*-Formiat + Essigsäure, *Na*-Propionat + Essigsäure, *Na*-Valerianat + Essigsäure, ausserdem noch eine Anzahl anderer Mischungen. Die ausserordentlich hygroskopischen Salze wurden längere Zeit bei 100° im Trockenschranke getrocknet und dann schnell im geschlossenen Wägegläschen abgewogen; aus dem Gewichte wurde der Salztiter berechnet.

Die isohydrische Leitfähigkeitsbeeinflussung wurde so berechnet: Zuerst wurden mit Hilfe der oben entwickelten Formel für c_0 die Konzentrationen der vier im Gleichgewichte befindlichen Körper bestimmt, ausserdem aus der Gleichung $x = \frac{k'(c_2 - c_0)}{c_0}$ die Wasserstoffionenkonzentration berechnet. Aus x wurde mit Hilfe von μ_∞, der molekularen Säureleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, die Leitfähigkeit des Säuregemisches $= x \, . \, \mu_\infty$ berechnet. Für μ_∞ nimmt man einen durch ungefähre Schätzung erhaltenen Wert, der zwischen den μ_∞-Werten der beiden anwesenden Säuren liegt. Streng genommen ist das gesuchte $\mu_\infty = \frac{c_0 \, . \, \mu_{\infty_1} + (c_2 - c_0)\,\mu_{\infty_2}}{c_2}$ (c_0 und $(c_2 - c_0)$ sind die Konzentrationen, μ_{∞_1} und μ_{∞_2} die zugehörigen μ_∞-Werte der beiden im Gemische enthaltenen Säuren). Die Leitfähigkeit des im Gemische noch vorhandenen ursprünglichen Salzes wurde aus der Ausgangskonzentration c_1, der dieser zukommenden spez. Leitfähigkeit $\varkappa_1$ und der Gleichgewichtskonzentration $(c_1 - c_0)$ des Salzes berechnet; sie ist $= \frac{\varkappa_1 (c_1 - c_0)}{c_1}$. Angenommen wird dabei, dass der Dissociationsgrad des Salzes derselbe ist wie in der Ausgangskonzentration; ebenso wurde angenommen, dass das zweite Salz diesen Dissociationsgrad besitzt. Die Leitfähigkeit des neugebildeten Salzes würde sich dann berechnen zu $\frac{c_0 \, . \, \varkappa_1}{c_1} \, . \, \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$, wenn λ_2 die molekulare Leitfähigkeit des neuen Salzes, λ_1 die des ursprünglichen Salzes, beide für die Ausgangskonzentration c_1, bedeuten; c_0 ist die Konzentration des neuen Salzes. (Als λ_2 und λ_1 wurden die in den Kohlrauschschen Tabellen angegebenen Werte

für $v = 32$ angenommen; v ist zwar in den von mir untersuchten Mischungen etwas grösser, ungefähr $= 36$, das Verhältnis $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ ist aber innerhalb des geringen Intervalls konstant.)

In der folgenden Tabelle sind neben n die Konzentrationen, neben $\varkappa$ die zugehörigen Leitfähigkeiten angegeben, die anderen Bezeichnungen sind dieselben wie in früheren Tabellen; nur ist bei der Berechnung von d zu beachten, dass hier der Unterschied zwischen $\varkappa$ ber. und $\varkappa$ gef. auszudrücken ist in Prozenten der Summe der beiden berechneten Salzleitfähigkeiten.

Tabelle 14.

0·02819 *Na*-Formiat + n Essigsäure.

Vers.-Nr.		*Na*-Form.	Essigsäure	Formiat ($c_1 - c_0$)	Ameisens. (c_0)	Acetat (c_0)	Essigs. ($c_2 - c_0$)	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d
		Mischung		Gleichgewicht						
60	n	0·02819	1·874	0·00381	0·0244	0·0244	1·850	—	—	
	$\varkappa$	0·002621	0·001869	0·000355	0·000528[1]	0·001984	—[1]	0·002867	0·002450	17·8
61	n	0·02819	0·935	0·00626	0·02192	0·02192	0·313	—	—	
	$\varkappa$	0·002621	0·001521	0·000582	0·000290′	0·001744	—	0·002616	0·002472	6·2
62	n	0·02819	0·467	0·00983	0·0188	0·0188	0·449	—	—	
	$\varkappa$	0·002621	0·001145	0·000872	0·000166	0·001496	—	0·002534	0·002476	2·5
63	n	0·02819	0·234	0·01283	0·0154	0·0154	0·218	—	—	
	$\varkappa$	0·002621	0·0008262	0·001192	0·000099	0·001222	—	0·002513	0·002489	1·0
64	n	0·02819	0·0584	0·01924	0·00895	0·00895	0·0495	—	—	
	$\varkappa$	0·002621	0·000412	0·001789	0·000031	0·000713	—	0·002533	0·002530	0·1
65	n	0·02819	0·0292	0·02174	0·00645	0·00645	0·0228	—	—	
	$\varkappa$	0·002621	0·000291	0·002020	0·000025	0·000513	—	0·002558	0·002552	0·2
66	n	0·02475	0·467	0·00769	0·01706	0·01706	0·450	—	—	
	$\varkappa$	0·002317	0·001160	0·000715	0·000184	0·001375	—	0·002274	0·002226	2·3
67	n	0·02819	1·874	0·003815	0·02437	0·02437	1·85	—	—	
	$\varkappa$	0·002615	0·001869	0·000354	0·000529	0·001979	—	0·002862	0·002454	17·5

Da der d-Wert in Versuch 60 zu gross zu sein schien, wurde der Versuch mit einer frisch bereiteten Formiatlösung wiederholt; es ergab sich aber keine wesentliche Abweichung (Versuch 67).

Der Kürze wegen ist in den beiden folgenden Tabellen nur angegeben ausser dem Salztiter der Ausgangstiter der Essigsäure (n), die berechnete Leitfähigkeit des Salzgemisches (Acetat + Propionat, bezw. Valerianat) $\varkappa_{\text{Salz.}}$, dann die berechnete ($\varkappa_{\text{ber.}}$) und die gefundene ($\varkappa_{\text{gef.}}$) Gesamtleitfähigkeit, schliesslich wieder d.

[1]) In der Kolumne unter Ameisensäure ist das Leitvermögen der gesamten Säuremenge angegeben, d. h. auch das der Essigsäure.

Tabelle 15.

0·0282-norm. *Na*-Propionat[1]) + *n* Essigsäure.

Versuchs-Nummer	*n*	$\varkappa$ Salz	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	*d*
68	1·874	0·002256	0·002721	0·002389	14·7
69	0·935	0·002254	0·002483	0·002380	4·5
70	0·467	0·002251	0·002364	0·002341	1·0
71	0·234	0·002246	0·002303	0·002302	0·0
72	0·0584	0·002224	0·002237	0·002228	0·5
73	0·0292	0·002203	0·002209	0·002197	0·4

Tabelle 16.

0·02814-norm. *Na*-Valerianat[2]) + *n* Essigsäure.

Versuchs-Nummer	*n*	$\varkappa$ Salz	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	*d*
74	1·874	0·002241	0·002710	0·002357	15·8
75	0·935	0·002241	0·002471	0·002340	5·9
76	0·467	0·002234	0·002348	0·002297	2·3
77	0·234	0·002220	0·002277	0·002247	1·4
78	0·0584	0·002160	0·002174	0·002156	0·8
79	0·0292	0·002113	0·002120	0·002105	0·7

Wie man aus Fig. 4 sieht, weichen die Kurven der drei fettsauren Salze etwas von der des Bromnatriums ab, und zwar zu beiden Seiten. Nun ist aber zu beachten, dass die Essigsäure nicht ganz rein war, wie sich aus ihrer etwas zu hohen Leitfähigkeit ergab (allerdings unbedeutend), dass demnach die thatsächliche Leitfähigkeit der Säure etwas grösser ist als die berechnete. Zweitens ist die Säureleitfähigkeit berechnet worden nach der Gleichung:

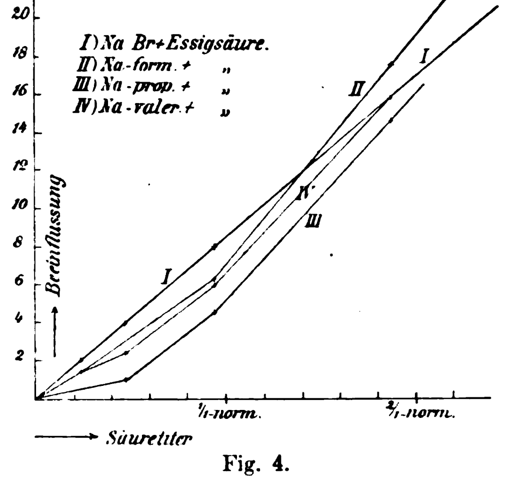


Fig. 4.

$$x = \frac{k'(c_2 - c_0)}{c_0} \cdot \mu_\infty,$$

wobei vorausgesetzt worden war, dass das *Na*-Acetat (c_0) vollständig dissociiert sei, was aber nicht zutrifft. Aus Arrhenius' Untersuchungen[3]) ergab sich für eine $NaC_2H_3O_2$-Lösung, die 1 g Salz in 1 l enthielt, ein Dissociationsgrad 0·79; nach Jahn[4]) wäre dieser Wert sogar noch 10%

[1]) Leitfähigkeit = 0·002137. [2]) Leitfähigkeit = 0·001963.

[3]) Diese Zeitschr. 1, 631 (1887). [4]) Diese Zeitschr. 33, 575 (1900).

zu hoch. Eine 0·028-norm. Acetatlösung würde aber 2·3 g Salz etwa im Liter enthalten, ihr Dissociationsgrad müsste also noch geringer sein als 0·79. Nimmt man ihn zu 0·75 an und berechnet unter dieser Annahme für die beiden am stärksten von der $NaBr$-Kurve Punkte, nämlich für $n = 0·935$ und $n = 0·467$ im Propionat-Essigsäure-Gemisch (s. Fig. 4), die zugehörige d-Werte, so findet man für den ersten Punkt $d = 8·0$, für den zweiten $d = 2·7$ (die entsprechenden $NaBr$-Werte sind 8·0 und 4·0), also gute Übereinstimmung mit der $NaBr$-Kurve. Als dritte Fehlerquelle kommt, allerdings in geringem Grade, die Ungenauigkeit der in den Kohlrauschschen Tabellen angegebenen und in der Berechnung benutzten λ_v-Werte in Betracht; für die molekulare Leitfähigkeit des Na-Acetats bei $v = 32$ fand Ostwald den Wert 0·805, Bredig dagegen 0·788 [1]; die Differenz beträgt also 2·1 %. Fasst man ausserdem noch ins Auge, dass ein Fehler in der Berechnung der isohydrischen Leitfähigkeitsbeeinflussung [2]) sich in d-Wert ausserordentlich stark bemerkbar machen muss (besonders bei den geringeren Essigsäurekonzentrationen, wo die isohydrische Beeinflussung ein Vielfaches von d ist), so wird man zugestehen, dass die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und der Theorie so gut ist wie nur eben zu erwarten ist.

Tabelle 17.

0·025-norm. Na-Formiat [3] + n Essigsäure [4].

Versuchs-Nummer	n	$\varkappa$ Salz	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d
80	1·88	0·002053	0·002641	0·002284	16·9
81	0·94	0·002082	0·002369	0·002278	4·4
82	0·47	0·002119	0·002303	0·002262	1·9
83	0·194	0·002174	0·002269	0·002250	0·9
84	0·097	0·002217	0·002275	0·002260	0·3
85	0·024	0·002285	0·002308	0·002300	0·3
86	0·235	0·002164	0·002274	0·002258	0·7

In der folgenden Tabelle ist in der ersten Kolumne der Elektrolyt, ausserdem nur $k_{ber.}$, $k_{gef.}$ und d angegeben.

Die Versuche 80—101 sind weniger genau ausgeführt worden, da eine grössere Genauigkeit wegen der Fehler in der Berechnung zweck-

---

[1]) Kohlrausch, Leitfähigkeit der Elektrolyte 168.

[2]) Z. B. infolge ungenauer Werte der Dissociationskonstanten.

[3]) Leitfähigkeit = 0·002363.

[4]) Die Bezeichnungen sind dieselben wie in den beiden letzten Tabellen. Proportionalität zwischen Leitfähigkeitserniedrigung und Fluiditätsabnahme besteht nicht; auch für die Diffusion besteht nach Abegg (Diese Zeitschr. **11**, **245**. **1893**) nur ein Parallelismus mit der inneren Reibung, keine Proportionalität zwischen beiden Grössen.

los erschien; die Versuchsfehler dürften bis 0·3 % betragen. Die Versuche zeigen nichts wesentlich Neues; nicht unerwähnt möchte ich jedoch lassen, dass die Werte der molaren Leitfähigkeitserniedrigung denselben Gang nehmen wie die entsprechenden inneren Reibungen. Für Essigsäure war $D = 8·5$, für Propionsäure ist D etwa 12·5 (Versuch 87), für Buttersäure etwa 21 (Vers. 89 und 90); die von Reyher gefundenen Zunahmen der inneren Reibung für Normallösungen der betreffenden Säuren betragen 11·3, bezw. 19·7, bezw. 28·0 % der inneren Reibung des reinen Wassers, d. h. die viskositätserhöhenden, bezw. leitfähigkeitserniedrigenden Wirkungen äquimolekularen Mengen der drei Säuren wachsen mit zunehmendem Molekularvolum; diesen Einfluss des Molekularvolums fand Arrhenius auch bei (homologen) Nichtleitern.

Tabelle 18.

Vers.-Nr.	Elektrolyt	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	
87	0·02 KCl + 0·256 Propionsäure	0·003465	0·003376	3·2	$D = 12·5$
88	0·01 $NaCl$ + 0·0253 „	0·001423	0·001419	0·3	
89	0·01 $NaCl$ + 0·147 Buttersäure	0·001749	0·001712	3·1	$D = 21$
90	0·004 $NaCl$ + 0·147 „	0·001047	0·001032	3·1	$D = 21$
91	0·05 $NaCHO_2$ + 0·248 Essigsäure	0·004297	0·004172	3·0	
92	0·05 $NaCHO_2$ + 0·0257 Propionsäure	0·004387	0·004346	0·9	
93	0·05 $NaCHO_2$ + 0·147 Buttersäure	0·004176	0·004050	3·1	$D = 21$
94	0·05 $NaCHO_2$ + 0·137 Isobuttersäure	0·004190	0·004082	2·6	
95	0·05 $NaCHO_2$ + 0·0683 „	0·004270	0·004198	1·7	
96	0·05 $NaCHO_2$ + 0·0456 „	0·004309	0·004257	1·2	
97	0·02 Na-Acetat + 0·137 „	0·001524	0·001501	1·6	
98	0·02 Na-Acetat + 0·068 „	0·001534	0·001517	1·1	
99	0·02 Na-Acetat + 0.0456 „	0·001537	0·001522	1·0	
100	0·06 Buttersäure Na + 0·0256 Propionsäure	0·004034	0·004028	0·1	
101	0·02 Na-Acetat + 0·0256 „	0·001583	0·001577	0·4	

Da sich die Berechnung des isohydrischen Einflusses in einem Gemische zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion, also z. B. in einem Acetat-Essigsäuregemisch, bedeutend einfacher gestaltet wie etwa in einem Formiat-Essigsäuregemisch, folglich auch weniger Fehlern ausgesetzt ist, so lag die Vermutung nahe, dass in einem Acetat-Essigsäuregemisch die gefundenen Daten sich in besserem Einklange mit der Theorie befinden würden als in den obigen Versuchen. Diese Vermutung bestätigte sich denn auch. — Nach dem Massenwirkungsgesetze besteht in einer Essigsäurelösung die Beziehung:

$$(H^{\cdot}).(C_2H_3O_2') = k(C - C_2H_3O_2'),$$

oder:

$$c_1 . c_1 = k(C - c_1),$$

wobei C die Gesamtkonzentration, c_1 die des ionisierten Anteils der Säure bedeutet. Wird nun ein Acetat in die Lösung gebracht und dadurch die $C_2H_3O_2'$-Konzentration geändert, so wird das Gleichgewicht

gestört, es verschwinden $\alpha\, C_2H_3O_2'$- und ebenso viele $H^{\cdot}$-Ionen durch Rückgang der Essigsäuredissociation. Die Gleichgewichtsbedingung ist dann: $(c_1 - \alpha + c_2)\, c_1 - \alpha) = k\,(C - (c_1 - \alpha))$, woraus sich ergiebt:

$$c_1 - \alpha = -\frac{k + c_2}{2} + \sqrt{\frac{(k + c_2)^2}{4} + k\,C}.$$

c_2 ist die Konzentration der aus dem Salze stammenden $C_2H_3O_2'$-Ionen. $c_1 - \alpha$ ist die Ionenkonzentration der Säure im Gemisch, ihre Leitfähigkeit $= (c_1 - \alpha) \,.\, \mu_\infty$. Die Summe dieser und der Salzleitfähigkeit würde die Leitfähigkeit des Gemisches ergeben, wenn dieselbe durch keine anderen Ursachen beeinflusst würde. Die wirkliche Leitfähigkeit muss immer geringer sein als die berechnete, wegen des Einflusses der inneren Reibung. In Tabelle 19 bedeutet n die Säurekonzentration, $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ die Leitfähigkeiten des Salzes und der Säure allein, $\varkappa_3$ die nach obiger Gleichung berechnete Leitfähigkeit der Säure im Gemisch; die übrigen Grössen haben dieselbe Bedeutung wie früher.

Tabelle 19.

0·025-norm. *Na*-Acetat + *n* Essigsäure.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa_3$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
102	1·88	0·002011	0·001876	0·000640	0·002651	0·002202	22·3	11·9
103	0·64	0·002011	0·001537	0·000334	0·002345	0·002163	9·0	9·6
104	0·267	0·002011	0·0008634	0·000096	0·002107	0·002066	2·0	7·6
105	0·178	0·002011	0·0007093	0·000065	0·002076	0·002044	1·6	8·9
106	0·107	0·002011	0·0005513	0·000039	0·002051	0·002029	1·1	10·0
107	0·134	0·002011	0·000623	0·000048	0·002059	0·002038	1·0	7·8
108	0·0534	0·002011	0·0003837	0·000019	0·002030	0·002017	0·6	—
109	0·04	0·002011	0·000334	0·000015	0·002026	0·002026	0·0	—
110	0·0267	0·002011	0·0002693	0·000010	0·002021	0·002021	0	—

In diesem Gemisch lässt sich also der isohydrische Einfluss ziemlich genau berechnen, wie man aus der annähernden Konstanz der D-Werte erkennt. Als Dissociationsgrad des Acetats wurde wieder angenommen 0·75 (siehe oben!). Im Mittel ist $D = 9{\cdot}2$, als etwas höher als für das *NaBr*-Essigsäuregemisch (8·5).

Wie Arrhenius bei der Untersuchung des Einflusses von Nichtleitern gezeigt hat[1]), kommt bei wenig dissociierten Elektrolyten ausser der Ionenreibung noch eine Erniedrigung des Dissociationsgrades stark in Betracht. Der Dissociationsgrad jedes Elektrolyten ist abhängig von der Verdünnung, d. h. von der Menge des Lösungsmittels, also des Wassers. Bei guten Elektrolyten wird aber erfahrungsgemäss der Dissociationsgrad innerhalb ziemlich weiter Grenzen verhältnismässig wenig

[1]) Näheres Arrhenius, Diese Zeitschr. 9. 503 (1892).

durch die Verdünnung beeinflusst. Bei schlechten Elektrolyten ist der Dissociationsgrad dagegen stark von der Verdünnung abhängig, wie man auch aus der Erfahrung weiss. Wenn nun das Lösungswasser eines schlechten Elektrolyten zum Teil durch einen anderen Körper ersetzt wird, so wird die Verdünnung verringert, damit aber auch der Dissociationsgrad. Um zu untersuchen, ob dieser Unterschied zwischen stark und schwach dissociierten Salzen auch bei Zusatz eines Elektrolyten noch gilt, wurde eine Zinksulfatlösung[1]) unter Zusatz von Essigsäure und Weinsäure untersucht; zum Vergleich wurden auch die analogen Versuche mit Alkohol ausgeführt. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in den ersten Tabellen.

Tabelle 20.

0·0282-norm. $ZnSO_4$[2]) + n Alkohol.

Versuchs-Nummer	n	$\varkappa_1$	$\varkappa$ gef.	d	D
111	1·874	0·001978	0·001258	36·4	19·4
112	0·937	0·001978	0·001580	20·1	21·5
113	0·468	0·001978	0·001768	10·6	22·7
114	0·234	0·001978	0·001870	5·3	22·7

Tabelle 21.

0·0282-norm. $ZnSO_4$ + n Essigsäure.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_2$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
115	1·874[3])	0·001978	0·001827	0·003782	0·003184	30·5	16·8
116	0·937	0·001978	0·001480	0·003459	0·003087	18·8	20·0
117	0·468	0·001978	0·001122	0·003100	0·002870	11·6	24·8
118	0·234	0·001978	0·008105	0·002765	0·002668	6·2	26·3

Tabelle 22.

0·0282-norm. $ZnSO_4$ + n Weinsäure.

Vers.-Nr.	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ gef.	d	D
119	1·874	0·001978	0·010237	0·001222	0·01191	15·6	8·3
120	0·937	0·001978	0·007840	0·009818	0·009686	6·7	7·1
121	0·468	0·001978	0·005660	0·007638	0·007591	2·4	5·1
122	0·234	0·001978	0·004022	0·007638	0·005968	1·6	6·9

Die D-Werte der letzten Tabelle dürften ungenau sein, da in ihnen, wie man leicht sieht, ein Fehler in der hohen Säureleitfähigkeit verhältnissmässig stark zum Ausdruck kommen muss. Fig. 5 veran-

[1]) Nach Arrhenius ist der Dissociationsgrad einer 0·1%igen $ZnSO_4$-Lösung = 0·38, der einer 0·1%igen KCl-Lösung dagegen 0·86 (Diese Zeitschr. 1, 635. 1887).

[2]) Äquivalent-normal.

[3]) Die Essigsäuretiter sind aus der abgewogenen Säuremenge berechnet und daher nicht ganz genau.

schaulicht die Ergebnisse der drei Tabellen; zum Vergleich sind die entsprechenden *NaBr*-Kurven mit eingetragen. Betrachtet man die Kurven *NaBr*-Alkohol und *NaBr*-Essigsäure als Mass des Einflusses der Ionenreibung, so ist der Abstand zwischen der $ZnSO_4$-Alkohol- und der *NaBr*-Alkoholkurve einerseits und zwischen der $ZnSO_4$-Essigsäure- und der *NaBr*-Essigsäurekurve andererseits ein Mass für den Dissociationsrückgang. Wie man aus der Figur leicht erkennt, ist der Dissociationsrückgang ziemlich beträchtlich, und zwar für Essigsäure erheblich grösser als für Alkohol. Dies hängt damit zusammen, dass Alkohol und Essigsäure selbst eine dissociierende Wirkung ausüben, letztere aber in bedeutend geringerem Masse als ersterer (siehe oben S. 238). Befremdlich mag es auf den ersten Blick erscheinen, dass die $ZnSO_4$-Weinsäurekurve weit unter der *NaBr*-Weinsäurekurve liegt, d. h. dass Weinsäure die Leitfähigkeit des $ZnSO_4$ weniger herabdrückt als die des *NaBr*. Dies lässt sich wohl so erklären, dass sich ein chemischer Vorgang abspielt:

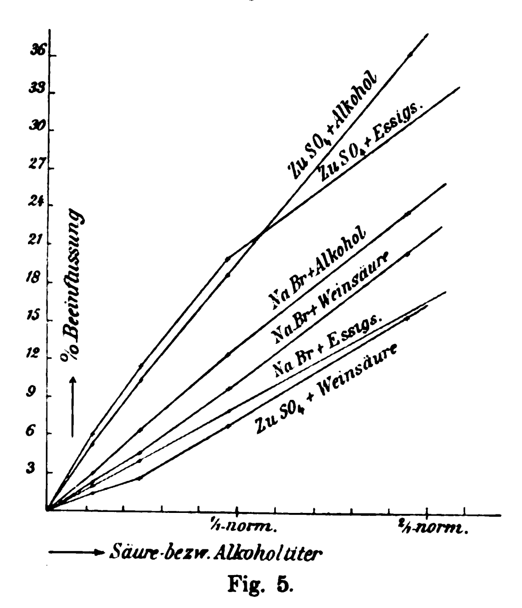


Fig. 5.

$$Zn^{\cdot\cdot} + H_2C_4H_4O_6 = 2H^{\cdot} + C_4H_4O_6Zn,$$

d. h. es bildet sich undissociiertes Zinktartrat, während an Stelle der verschwindenden $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen eine gleiche Anzahl der leichter beweglichen $H^{\cdot}$-Ionen tritt; die dadurch bedingte Leitfähigkeitserhöhung hebt die durch vergrösserte Ionenreibung hervorgerufene Erniedrigung zum Teil auf (siehe auch Seite 248).

Analoge Untersuchungen wie die obigen, welche sich auf die Beeinflussung von Salzleitfähigkeiten durch Ammoniak beziehen, sind vor einiger Zeit von F. Goldschmidt[1]) im hiesigen Institut angestellt worden. Sie ergaben ganz ähnliche Resultate, indem sich zeigte, dass Salze, bei denen keine isohydrische Einwirkung des Ammoniaks anzunehmen war, pro Mol des letzteren eine Leitfähigkeitserniedrigung von

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 28, 124 ff. (1901).

2·5 % infolge erhöhter Ionenreibung erfuhren. Dieselbe Grösse ergab sich auch im Falle des Ammoniumchlorids, wo die isohydrische Beeinflussung quantitativ zu berechnen möglich war. Im allgemeinen aber waren die angewandten Ammoniakkonzentrationen viel zu gross, um die Berechnungen durchführen zu können, deren Grundlage die Gültigkeit der Dissociationskonstante des Ammoniaks sein musste. In einer Reihe weiterer Fälle wurde die Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlorhydrate verschiedener Amine untersucht, und es ist nicht zweifelhaft, was auch Goldschmidt bereits (loc. cit. S. 139) hervorhebt, dass die gefundenen Zahlen sich analog erklären lassen, wie es sich oben quantitativ für die Gemische von Essigsäure und Salzen einer anderen schwachen Säure durchführbar erwiesen hat.

Goldschmidt hat nämlich schon für einige der von ihm untersuchten Gemische auf Grund der oben entwickelten Theorie die Leitfähigkeiten berechnet und ist so zu den Werten gelangt, die gut mit den experimentell gefundenen übereinstimmen. Er teilte mir folgende Resultate für drei Gemische mit, die hier angeführt seien:

I. 0·0204 *n* $N(CH_3)H_3Cl$ + 0·552 *n* NH_3: $\varkappa$ ber. 0·003002. $\varkappa$ gef. 0·002966
II. 0·0198 *n* $N(CH_3)_2H_2Cl$ + 0·552 *n* NH_3: $\varkappa$ ber. 0·002865. $\varkappa$ gef. 0·002851
III. 0·0173 *n* $N(CH_3)_3HCl$ + 1·03 *n* NH_3: $\varkappa$ ber. 0·002675. $\varkappa$ gef. 0·002642

In den hier angeführten Fällen ist bei den relativ geringen Konzentrationen des NH_3 die Dissociationstherme noch gültig. Für höhere Konzentrationen ist aber die Grundlage für eine analoge Berechnung aus dem vorhin angegebenen Grunde noch nicht vorhanden.

Die Feststellung, dass die Ionen verschiedener Salze in ihrer Beweglichkeit von Essigsäure gleich stark, nämlich pro Mol der letzteren um 8·5 %, verzögert werden, legt den Versuch nahe, den ich Herrn Prof. Abegg verdanke, diesen Einfluss bei allen Ionen und somit auch bei denen der Essigsäure selbst anzunehmen, und auf ihn das Abweichen der höher konzentrierten Säuren von der Dissociationsisotherme:

$$\frac{\Lambda_c \cdot c}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda_c)} = \text{konst.}$$

zurückzuführen. Eine Versuchsreihe von Kohlrausch (1876, siehe Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen, S. 155) ergiebt folgende Zahlen (mit $\Lambda_\infty = 352$):

für *c*	= 0·05	0·167	0·838	1·688	2·547
10^5 konst.	= 1·66	1·67	1·45	1·11	0·83

Korrigiert man jedoch die Λ_c-Werte für die erhöhte Ionenreibung seitens der Essigsäure, indem man sie mit dem Faktor $(1 + 0{\cdot}085 \cdot c)$ multipliziert, so erhält man folgende entsprechende Werte:

$\text{konst.}_{\text{korr.}}$	= 1·68	1·72	1·68	1·47	1·24

Man sieht also, dass in der That die Dissociationsisotherme nicht nur bis c = ca. 0·2-norm., sondern erheblich weiter, nämlich bis etwa c = 1-norm. den beobachteten Leitfähigkeiten unter Berücksichtigung der veränderlichen Ionenreibung gerecht wird, und dass erst bei noch höheren Konzentrationen die Änderung des Lösungsmittels so gross wird, dass die durch die Konstante gemessene chemische Affinität, welche aus den Ionen die undissociierte Essigsäure herzustellen strebt, andere Werte annimmt, als sie im (nahezu) reinen Wasser besitzt.

Für Ammoniak ergiebt eine analoge Berechnung keine Ausdehnung der Dissociationsisotherme auf höhere Konzentrationen, was wahrscheinlich seiner komplizierten Molekularkonstitution in wässeriger Lösung ($NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$; s. Goldschmidt, loc. cit.) zur Last fällt. Ob, wie wahrscheinlich, für andere schwache Elektrolyte das Gebiet der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die Ionen durch eine entsprechende Korrektur an der Molekularleitfähigkeit wegen veränderter Ionenbeweglichkeit sich erweitern lässt, erscheint von Interesse und soll weiter untersucht werden.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung erstreckte sich auf Mischungen von guten Elektrolyten in geringer Konzentration und mehr oder minder schlechten Elektrolyten in höherer Konzentration; diese Zusammenstellung empfahl sich, weil sich ohne sie eine Trennung der verschiedenen für Gemischleitfähigkeiten geltenden Einflüsse überhaupt nicht erreichen lässt. Diese Einflüsse sind isohydrische Beeinflussung der Dissociation, Dissociationsrückgang infolge veränderten Lösungsmittels, vergrösserte Ionenreibung infolge veränderter innerer Reibung. Eine Trennung der Einflüsse 2 und 3 liess sich im allgemeinen recht gut durchführen, der isohydrische Einfluss liess sich aber nur in Mischungen einer Fettsäure mit einem Salz derselben oder einer anderen Fettsäure isolieren und dürfte sich aller Wahrscheinlichkeit nach auch für andere (organische) Säuren durchführen lassen, die dem Massenwirkungsgesetz gehorchen; in Mischungen eines anorganischen Salzes mit einer Säure war eine Berechnung des isohydrischen Einflusses unmöglich, weil hier das Massenwirkungsgesetz scheinbar nicht gilt.

Für die angestellten Versuche darf folgendes als Ergebnis gelten:

1. Die Leitfähigkeit einer Mischung ist immer kleiner als die Summe der Leitfähigkeiten der in Lösung befindlichen Elektrolyte.

2. Dieser Leitfähigkeitsrückgang ist zurückzuführen einmal auf eine Verminderung der Ionenbeweglichkeit infolge veränderter innerer Rei-

bung, dann aber auch auf einen Dissociationsrückgang infolge des veränderten Lösungsmittels; der erste Einfluss macht sich im allgemeinen bedeutend stärker bemerklich als der zweite; dieser macht sich in Gemischen schwach dissociierter Salze mit Säuren bedeutend stärker geltend als in Gemischen stark dissociierter Salze mit Säuren, für stark dissociierte Salze in hoher Konzentration wieder etwas stärker als in geringer: mit anderen Worten: Der Dissociationsrückgang wächst mit abnehmendem Dissociationsgrad des Salzes.

3. Drittens wird die Gemischleitfähigkeit bestimmt durch den isohydrischen Einfluss infolge im Gemische verlaufender chemischer Reaktionen. Der isohydrische Einfluss nimmt sehr ungleiche Beträge an: in Mischungen eines anorganischen Salzes mit einer organischen Säure ist er im allgemeinen recht klein, in Mischungen einer organischen Säure mit dem Salze einer anderen organischen Säure aber nimmt er oft einen sehr hohen Betrag an; in Mischungen der letztgenannten Art lässt sich der isohydrische Einfluss berechnen und in sehr guten Einklang mit den Versuchsergebnissen bringen.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Professor Abegg für die Anregung zu vorliegender Arbeit sowie die stets liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Breslau, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts,
Januar 1902.

Bücherschau.

Cours d'électricité par H. Pellat. T. 1, électrostatique, lois d'Ohm, thermo-électricité. 330 S. Paris, Gauthier-Villars 1901.

Das vorliegende, aus Vorlesungen der Faculté des sciences in Paris entstandene Lehrbuch behandelt den Stoff unter Voraussetzung der Elemente der höheren Analysis, d. h. unter Voraussetzung von Kenntnissen, die heute jeder Chemiker besitzen muss. Neben der den meisten französischen Lehrbüchern eigenen Klarheit und Durchsichtigkeit der Darstellung kann es einen besonderen Vorzug durch eine neue Behandlungsweise der Elektrostatik beanspruchen. Während diese bisher auf Grundlage des Coulombschen Gesetzes aufgebaut wurde und vermöge dieser in besondere Schwierigkeiten geriet, sobald die Eigenschaften des Mediums in Frage kamen (z. B. im Falle, dass die Anziehung durch ein aus mehreren Medien bestehendes Gebilde erfolgt), entwickelt hier der Verfasser in originaler Weise eine Elektrostatik, welche auf den Begriff der Fernwirkung verzichtet und jeden Vorgang nur von der Beschaffenheit des Gebildes in dem betrachteten Punkte und der der unmittelbaren Umgebung abhängig macht. Es ist mit anderen Worten die Betrachtung der Anordnung und Beschaffenheit der elektrostatischen Energie in jedem Punkte des betrachteten Gebietes, welche unmittelbare Kenntnis der daselbst stattfindenden Vorgänge ergiebt.

Ausser dem vorliegenden Bande verspricht der Verfasser noch zwei andere, von denen einer die Elektrodynamik nebst Magnetismus, der andere die Elektrolyse und die kapillarelektrischen Erscheinungen umfassen soll. Demgemäss wird seinerzeit insbesondere auf den dritten Band sich das Interesse der Physiochemiker konzentrieren. *W. O.*

Anleitung zum Gebrauche des Polarisationsmikroskops von E. Weinschenk. VI + 123 S. Freiburg i. B., Herdersche Verlagshandlung 1901. Preis M.3.—.

In der Einleitung betont der Verfasser den Nutzen, welchen der Chemiker aus dem Gebrauche des Mikroskops ziehen kann, und entwickelt, wie die regelmässige Mitanwendung der Polarisation den Umfang der auf solche Weise zu gewinnenden Bestimmungen sehr erheblich erweitert. Demgemäss hat er eine leicht verständliche und durch zahlreiche Beispiele und Abbildungen anschaulich gemachte Darstellung dafür gegeben, wie man die verschiedenen optischen Eigenschaften vorliegender Körper, insbesondere der künstlichen Krystalle mittels des Polarisationsapparates am Mikroskop bestimmen und annähernd messen kann.

Es ist nur zu wünschen, dass die vom Verfasser erhoffte und angestrebte allgemeinere Anwendung dieses Hilfsmittels bei den Chemikern mehr Platz greift; wirkt es doch in der That etwas beschämend, wenn der Verfasser mit Recht auf die sehr geringe Bestimmtheit hinweist, mit welcher meist die Forscher die krystallographischen und optischen Eigenschaften der von ihnen entdeckten Stoffe kennzeichnen. *W. O.*

Die Verflüssigung von Gasgemischen[1]).

Von

F. Caubet.

(Mit 25 Figuren im Text.)

I. Einleitung. Geschichte. Bibliographie.

§ 1. Die von Cailletet und van der Waals entdeckte und von Andrews näher untersuchte Erscheinung.

Der Ausgangspunkt der Untersuchungen über die Verflüssigung von Gasgemischen ist eine zufällig von Cailletet[2]) im Jahre 1880 gemachte Beobachtung. Beim isothermen Komprimieren eines Gemisches von 1 Volum Luft und 5 Volumen Kohlensäureanhydrid beobachtet man, dass das Gemisch unter einem mässigen Drucke zum Teil flüssig wird. Steigert man den Druck langsam, um die Temperatur konstant halten zu können, so verschwindet die Flüssigkeit bei einem bestimmten höheren Drucke. Die Flüssigkeit erscheint von neuem, wenn man den Druck allmählich vermindert, und zwar bei demselben Werte, bei dem sie vorher verschwand,

Diese Erscheinung der Umwandlung einer Flüssigkeit in Gas durch eine isotherme Kompression hat von Kuenen den Namen retrograde Kondensation erhalten.

Der Druck, bei welchem der Meniskus verschwindet, resp. sich wieder bildet, hängt für ein gegebenes Gemisch von der Temperatur ab, bei welcher der Versuch ausgeführt wird. Dieser Druck ist um so niedriger, je höher die Temperatur ist.

---

[1]) Aus dem Französischen übersetzt von C. Ernst. Das Original ist unter dem Titel: *Liquéfaction des Mélanges gazeux* par F. Caubet, Paris 1901, erschienen.

[2]) Compt. rend. **90**, 210 (1880); **92**, 901 (1881); Journ. de Phys. (1) **9**, 192 (1880).

Folgende Tabelle, in welche die Beobachtungen von Cailletet zusammengefasst sind, möge als Beleg für dieses Gesetz dienen.

Temperatur	Druck des Verschwindens und Wiedererscheinens des Meniskus
5.5	132
10	124
13	120
18	113
19	110

Bei 21° kann das Gemisch unter keinem Drucke mehr flüssig werden, selbst nicht oberhalb 350 Atm.

Im folgenden Jahre beobachtete Cailletet[1]) analoge Erscheinungen bei der Untersuchung eines Gemisches von Wasserstoff und Kohlensäureanhydrid.

Im Jahre 1881 machte van der Waals[2]) ohne Kenntnis der früher gefundenen Thatsachen, dieselben Beobachtungen bei einem Gemische von 9 Volumen Luft und 1 Volum Kohlensäureanhydrid. Dieses Gemisch wurde bei konstanter Temperatur einem immer wachsenden Drucke unterworfen, wobei sich die in folgender Tabelle verzeichneten Resultate ergaben. In dieser Tabelle ist t die Temperatur in Celsiusgraden, P der Druck, bei welchem die Flüssigkeit auftritt, P' der Druck, bei welchem sie verschwindet. Die Drucke sind in Atmosphären angegeben.

t	P	P'
29°	77·5	95
20·4	72	103
19·2	72	106
2	72	149

Für ein Gemisch von 7 Volumen Kohlensäureanhydrid und 3 Volumen Chlorwasserstoffsäure erhält man:

29·5°	69	115
0	39	198

Schliesslich teilte Stokes der königlichen Gesellschaft zu London am 18. März 1886 eine nachgelassene Abhandlung von Andrews mit, in welcher dieser hervorragende Physiker seine Untersuchungen über Gemische von Stickstoff und Kohlendioxyd niedergelegt hat.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Ein Gemisch von 3 Volumen Kohlendioxyd und 4 Volumen Stickstoff kann bei keinem Drucke mehr verflüssigt werden, selbst nicht bei 2°.

---

[1]) Compt. rend. **96**, 1448. — Journ. de Phys. (2) **2**, 389 (1883).

[2]) Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881, S. 143.

2. Ein Gemisch von 6 Volumen Kohlendioxyd und 1 Volum Stickstoff verhält sich folgendermassen. Bei 3·5° tritt die flüssige Phase bei einem Druck von 48·3 Atm. auf; die Menge der Flüssigkeit nimmt in demselben Masse zu wie der Druck, und bei 102 Atm. verschwindet auch die letzte Gasblase; das ganze System ist flüssig geworden. Aber bei einer noch höheren Temperatur tritt die von Cailletet und van der Waals beobachtete Erscheinung ein: Auftreten der Flüssigkeit bei einem bestimmten Drucke, Verschwinden bei derselben Temperatur bei einem höheren Drucke.

3. Bei einem Gemische von 3·43 Volumen Kohlendioxyd und 1 Volum Stickstoff fand Andrews folgende Zahlen:

t	P	P'
6·3°	68·7	113·2
9·9	76·6	107·8
13·2	91·6	103·2

§ 2. Die Herstellung des Gleichgewichts.

Der Rührer von Kuenen. — Das merkwürdige Phänomen der retrograden Kondensation blieb bis zum Jahre 1892 eine blosse Kuriosität. Die Bedingungen, unter welchen sie beobachtet wurde, waren ungünstig und konnten nicht zu genauen und konstanten Resultaten führen.

„Es ist schwierig," sagt Andrews, „mit Bestimmtheit den genauen Druck festzustellen, bei welchem bei einer gegebenen Temperatur die letzten Spuren einer Trennungsfläche verschwinden; aber man kann einen viel besser definierten Punkt erhalten, indem man den Druck vermindert, bis die Erscheinung des Nebels eintritt. Die Trennungsfläche erscheint sofort wieder in einer verwischten Form. Dieser Nebel hat ein eigentümliches Aussehen. Er nimmt mehrere Millimeter des oberen Teils der Röhre ein, und wenn die ebene Trennungsfläche sich bildet, so erscheint sie nicht in dem mittleren Teile dieses Nebels, sondern in dem unteren Drittel."

Schon bei einfachen Flüssigkeiten sind die beobachteten Erscheinungen in der unmittelbaren Nähe ihrer kritischen Punkte sehr verschieden. Die Erscheinungen sind namentlich von de Heen[1]), Gouy[2]), dem Fürsten Galitzin[3]) und F. V. Dwelshauvers-Dery[4]) untersucht worden.

---

[1]) Bull. de l'Acad. Roy. Belg. (3) **24**, 267 (1892).
[2]) Compt. rend. **96**, 1289 (1893).
[3]) Wied. Ann. **50**, 251 (1893).
[4]) Bull. de l'Acad. Roy. Belg. (3) **30**, 570 (1895).

Im besonderen sind die Versuche von Gouy, die mit Röhren von Natterer ausgeführt wurden, sehr rein.

Wir führen das Wesentliche daraus an.

1. Der Endzustand. — Das Rohr von Natterer wurde in einem Bade von konstanter Temperatur längere Zeit rotiert und dann ruhig stehen gelassen. Allmählich teilt sich die entstandene dicke Emulsion in Flüssigkeit und Dampf, und es bildet sich ein Zustand, welcher unbegrenzt lange zu verharren scheint und nicht von äusseren Bedingungen, sondern nur von der Temperatur, bei der man arbeitet, abhängt. Dieser Endzustand ist durch ein bestimmtes Niveau der Flüssigkeit in der Röhre charakterisiert.

2. Veränderliche Zustände. — Nehmen wir an, man bringe das Rohr auf eine in der Nähe von 20° liegenden Temperatur und lege es dann, ohne es vorher zu schütteln, in ein Bad, welches eine Temperatur ϑ von ungefähr 31° hat.

Nach einer oder zwei Stunden, nachdem sich die Temperatur eingestellt hat, wird man feststellen, dass das Niveau sehr weit von der Lage entfernt ist, welche dem Endzustande in Bezug auf die Temperatur ϑ entspricht. Die Verschiebung ist in solchem Sinne eingetreten, dass die Flüssigkeit dichter, und der Dampf weniger dicht ist, als im Endzustande. Bleiben die Bedingungen dieselben, so verschiebt sich das Niveau mit der Zeit. Diese Änderung ist am Ende einer Woche noch nicht beendet. Es scheint, dass sie dem Endzustande beziehentlich derselben Temperatur ϑ zustreben muss.

Diese Versuche von Gouy zeigen sehr klar, dass in der Nähe des kritischen Punktes die in einer Nattererschen Röhre eingeschlossene Flüssigkeitsmasse sich im allgemeinen nicht im Gleichgewichte befindet.

Wenn die Flüssigkeit vorher nicht einer längeren Bewegung unterworfen wurde, so kann sie bei konstanter Temperatur zu ein und derselben Zeit von Punkt zu Punkt in der Röhre eine sehr grosse Anzahl verschiedener Zustände zeigen, von denen sich jeder mit der Zeit ändert.

Das einzige Mittel, um das System bei einer gegebenen Temperatur in diesem eindeutigen und bestimmten Gleichgewichtszustande, welchen Gouy den Endzustand nennt, zu beobachten ist, dass man die Röhre von Natterer lange Zeit schüttelt.

Aber wenn es nun auch leicht ist, eine Nattererscbe Röhre zu rotieren, so ist es doch unmöglich, die in einer Cailletetschen Röhre eingeschlossene Flüssigkeit auf diese Weise zu schütteln, und doch ist diese Bewegung notwendig, wenn man bei einer gegebenen Temperatur

den Gleichgewichtszustand herbeiführen und konstante Erscheinungen beobachten will.

Um diese Bewegung herzustellen, ist Kuenen auf die sehr sinnreiche Idee gekommen, in die Kompressionsröhre einen kleinen Stift aus weichem Eisen, welcher leicht in der Gasmasse vermittelst eines aussen angebrachten Elektromagneten hin und her bewegt werden kann, anzubringen. Die Anwendung dieses Rührers bei den Untersuchungen über Gasgemische hat eine gewisse Anzahl von von früheren Physikern beobachteten Erscheinungen zum Verschwinden gebracht, infolge derer der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wurde.

So hat z. B. Raoul Pictet[1]) bei der Untersuchung eines Gemisches von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd das Vorhandensein von drei übereinander geschichteten Flüssigkeitslagen mit darüber befindlicher Dampfschicht konstatiert.

Nach Wroblewski[2]) giebt ein Gemisch von $^5/_6$ Kohlendioxyd und $^1/_6$ Luft bei der Verflüssigung zwei Flüssigkeitsschichten. Dewar[3]) machte eine analoge Beobachtung bei einem Gemische von Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff.

Man wird weiter unten eine eingehende Untersuchung über das Gemisch Kohlendioxyd-Schwefeldioxyd finden. Da der Kuenensche Rührer angewandt wurde, so sind niemals die von Raoul Pictet beobachteten drei Schichten wahrgenommen worden. Es wurde immer nur eine einzige flüssige Schicht mit darüber befindlicher Dampfschicht erhalten, die beide homogen waren.

Durch Anwendung seines Rührers konnte Kuenen viel weiter als seine Vorgänger in der Untersuchung über die Zusammendrückbarkeit von Gasgemischen vordringen. Er konstruierte eine Anzahl Isothermen und brachte einige Beispiele, welche die quantitativen Verhältnisse des Phänomens der retrograden Verflüssigung klarlegten.

J. Verschaffelt[4]) hat ähnliche Beobachtungen bei Gemischen von Kohlendioxyd und Wasserstoff veröffentlicht. Schliesslich haben Hartman[5]) und Baly[6]) in einigen besonderen Fällen und vermittelst direkter Methoden die Zusammensetzung der gleichzeitig vorhandenen flüssigen und Dampfphase zu bestimmen versucht.

---

[1]) Compt. rend. **100**, 329.
[2]) Wied. Ann. **26**, 134.
[3]) Proc. Roy. Soc. London **30**, 538.
[4]) Acad. des Scienc. d'Amsterdam. Sitzung vom 28. Dezbr. 1898.
[5]) Communications fr. the phys. Laborat. Universität Leiden. 26. Mai 1900.
[6]) Phil. Mag. June 1900.

§ 3. Theoretische Arbeiten.

Neben diesen experimentellen Arbeiten geziemt es sich, auch die theoretischen Arbeiten anzuführen, welche ersteren immer die Richtung angegeben und dieselben oft veranlasst haben. Im Jahre 1883 hat Jamin[1]) eine Theorie dieser eigentümlichen von Cailletet und van der Waals entdeckten Erscheinung gegeben. Da Jamin bemerkte, dass der kritische Punkt einer einzigen Flüssigkeit der Punkt ist, wo Gas und Dampf dieselbe Dichte haben, so nahm er an, dass die Flüssigkeit bei dieser Temperatur nicht aufhört, verschiedene Eigenschaften wie der Dampf zu haben, aber da sie dieselbe Dichte hat wie der Dampf, bleibt sie mit diesem gemischt und blildet, dem Ansehen nach, ein homogenes Fluidum. Indem er diese Betrachtung auf ein Gemisch von zwei Stoffen, z. B. Luft und Kohlendioxyd, ausdehnte, nahm er an, dass das Verschwinden der flüssigen Phase unter einem genügend hohen Drucke nur ein scheinbares Verschwinden sei. Das Flüssigkeitsgemisch existiert immer, wiewohl seine Dichte derjenigen des Dampfes gleich geworden ist. Das Flüssigkeitsgemisch ist in dem Dampfe so verteilt, dass man es darin nicht mehr unterscheiden kann.

Wenn diese Theorie richtig ist, so muss die Flüssigkeit unter einem um so grösseren Drucke verschwinden, je weniger leicht das mit Kohlensäure gemischte Gas zu verflüssigen ist. Also um die Flüssigkeit zum Verschwinden zu bringen, ist es nötig, einen grösseren Druck anzuwenden, wenn der zweite Bestandteil Wasserstoff ist, als wenn er Luft ist. Dieses von Jamin vorausgesehene Resultat wurde von Cailletet bestätigt. Aber giebt man die Erklärung von Jamin über das Verschwinden der Flüssigkeit zu, so scheint es, dass, wenn man den Druck auf das System noch mehr steigert, die Dichte des Gasgemisches grösser wird als die des Flüssigkeitsgemisches, und dass infolgedessen sich dieses im oberen Teile des Rohrs wieder vereinigt. „Dies ist ein zweiter Versuch, sagt Jamin, den ich Herrn Cailletet vorgeschlagen habe, und dieser hat sich der Mühe unterzogen, denselben anzustellen. Der Versuch gelang nicht, aber ich habe die Hoffnung noch nicht aufgegeben."

Die Theorie von Jamin bietet eine nicht geringe Schwierigkeit. Es genügt nicht, dass die beiden Fluida dieselbe Dichte haben, um ein homogenes Gemisch zu bilden; die Versuche von Plateau über das Gleichgewicht in Beziehung auf die Schwerkraft, wenn Flüssigkeiten als Unterlage dienen, zeigen dieses. Es ist ebenfalls notwendig, dass die Molekularanziehungen dieselben sind. Im Falle einer einzigen

---

[1]) Compt. rend. **96**, 1448 (1883). — Journ. Phys. (2) **2**, 389 (1883).



Flüssigkeit ist diese Bedingung offenbar erfüllt, wenn man zugiebt, dass Flüssigkeit und Dampf identisch werden. Aber es ist nicht ohne weiteres klar, dass zwei Gemische von Kohlensäure und Luft, das eine eine Flüssigkeit, das andere ein Gas, dieselben Molekularattraktionen haben im Momente, wo sie dieselbe Dichte erlangen. Trotz dieser Schwierigkeiten haben Cailletet und Colardeau[1]) im Jahre 1889 der von Jamin vorgeschlagenen Erklärung zugestimmt. Man wird im Kapitel VI sehen, dass das Experiment der Theorie von Jamin widerspricht, und dass im Momente, in dem die Flüssigkeit verschwindet, die gleichzeitig bestehenden Phasen Flüssigkeit und Dampf weit davon entfernt sind, dieselbe Zusammensetzung und dasselbe spezifische Volum zu haben.

Wichtige theoretische Arbeiten über die Verflüssigung von Gasgemischen verdanken wir J. D. van der Waals, Kuenen und Korteweg. Diese Arbeiten wurden entwickelt mit Hilfe der Betrachtung einer gewissen Fläche, welche van der Waals die Fläche ψ nennt. Die Erscheinungen wurden in einer eigentümlichen geometrischen Form dargestellt. Unter anderem nimmt van der Waals einige Hypothesen betreffs der expliziten Form von gewissen Funktionen der Konzentration an: einer Form, welche aus der Thermodynamik nicht folgt.

Van der Waals betrachtet das innere thermodynamische Potential, welches er nach Gibbs durch $\psi = \psi(x, v, T)$ bezeichnet. T ist die absolute Temperatur des Gemisches, v das spezifische Volum, x die Konzentration, welche durch $x = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$ definiert ist, m_1 und m_2 sind die resp. Mengen der beiden das Gemisch bildenden Flüssigkeiten; m_2 ist die Menge der Flüssigkeit mit der höheren kritischen Temperatur.

Wenn wir annehmen, dass die absolute Temperatur T konstant bleibt, so stellt die Beziehung $\psi = \psi(x, v, T)$ eine Fläche dar. Mit Hilfe dieser Fläche hat van der Waals die Eigenschaften der Gasgemische studiert.

Die Hypothesen von van der Waals haben den Zweck, die Form der Funktion ψ zu bestimmen. Diese Hypothesen sind folgende:

1. In erster Linie nimmt van der Waals an, dass das spezifische Volum, der Druck und die absolute Temperatur durch folgende Beziehung miteinander verknüpft sind:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \tag{1}$$

Diese Gleichung ist ganz analog derjenigen, welche van der Waals schon für einzelne Flüssigkeiten vorgeschlagen hat; aber während für

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) 18, 269.

letztere a und b konstant sind, so sind für Gemische a und b Funktionen der Konzentration x.

2. Die zweite Hypothese von van der Waals besteht darin, dass er diesen Funktionen der Konzentration folgende Form giebt:

$$\left.\begin{aligned} a &= a_1(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2x^2 \\ b &= b_1(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2 \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

a_1, a_{12}, a_2, b_1, b_{12}, b_2 sind sechs Konstanten.

3. Mit Hilfe der vorhergehenden Hypothesen und der Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial v}\psi(x, v, T) + P = 0$$

bestimmt van der Waals die Funktion ψ als eine willkürliche unabhängige Funktion neben den Variablen x und T. Zufolge einer Reihe von Betrachtungen, die wohl zu einiger Kritik Veranlassung geben könnten, hat van der Waals diese Funktion beseitigt; die Funktion ψ gestaltet sich dann folgendermassen:

$$\psi = -\log(v-b) - \frac{a}{v} + RT[x\log x + (1-x)\log(1-x)].$$

In diesem Ausdrucke für ψ haben a und b die durch die Gleichung (2) bestimmten Werte.

Schon im Jahre 1888 hatte Duhem vorgeschlagen, die Theorie von Jamin aufzugeben und die Theorie der Verflüssigung von Gasgemischen aus den von J. Willard Gibbs ausgesprochenen Prinzipien abzuleiten. Seitdem hat Duhem diese erste Arbeit durch eine Reihe von Veröffentlichungen vervollständigt, deren Hauptinhalt sich in der meisterhaften Auseinandersetzung wiederfindet, welche er zum Gegenstande des vierten Bandes seines „Traité élémentair de mecanique chimique fondée sur la thermodynamique" gemacht hat.

In diesem Werke von Duhem ist die Art der geometrischen Darstellung der Erscheinungen verschieden von derjenigen, welche van der Waals benutzt hat. Diese Theorie enthält keine besonderen Annahmen über die Formen der Funktionen ausser den allgemeinen Prinzipien der Thermodynamik.

Die beiden parallelen Ansichten gehen in völliger Eintracht nebeneinander her. Im Laufe dieser Arbeit wird man häufig Citate aus dem Werke von Duhem finden, auch wird man sehen können, wie weit die auf Gibbs' Ideen fussende Theorie mit dem Experimente übereinstimmt.

§ 4. Ziel dieser Arbeit.

Von den verschiedenen Gruppen der beiden Gase, welche Kuenen und Verschaffelt gewählt haben, haben sie nur eine kleine Anzahl

sich sehr fern liegender Konzentrationen untersucht. Die konstruierten Isothermen entsprechen im allgemeinen nur dem Teile des homogenen Dampfes; Beispiele der retrograden Kondensation sind wenig zahlreich. Um daher über die Zusammendrückbarkeit der Gasgemische alle wünschenswerten Aufschlüsse zu erhalten, ist es nötig, ein systematisches und so vollständig als mögliches Studium zu machen. Man muss für ein und dieselbe Gruppe zweier Gase, wie wir später sehen werden, eine genügend grosse Anzahl von verschiedenen nahe bei einander liegenden Zusammensetzungen untersuchen und für jede Zusammensetzung eine genügende Anzahl von Bestimmungen machen.

Es ist von Wichtigkeit, die Isothermen sowohl im heterogenen wie im homogenen Teile zu konstruieren, da hierdurch Veranlassung zu interessanten Theoremen gegeben wird. Schliesslich kann man durch Variieren der Gruppen der beiden Gase sehr verschiedene Resultate erzielen. Dies ist das Programm, welches wir in der vorliegenden Arbeit zu lösen versucht haben. Wir haben drei Gruppen von je zwei Gasen untersucht.

1. Gruppe: Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd.
2. „ : Kohlendioxyd und Methylchlorid.
3. „ : Methylchlorid und Schwefeldioxyd.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung von Duhem, korrespondierendem Mitglieds des Instituts, Professor der theoretischen Physik der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bordeaux, begonnen und in seinem Laboratorium unter seiner Leitung ausgeführt.

Bibliographie.

Cailletet, Expériences sur la compression des mélanges gazeux. Compt. rend. **90**, 210; Journal de physique [1] **9**, 192 (1880).

Cailletet et Hautefeuille, Recherches sur la liquéfaction des mélanges gazeux. Compt. rend. **92**, 901 (1881).

Dewar, On the critical point of mixed vapours. Proceedings of the Royal Society of London **30**, 538 (1880).

Van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Übersetzt von F. Roth, Leipzig, 1881.

Jamin, Sur le point critique des gaz liquéfiables. Compt. rend. **96**, 1448; Journal de physique [2] **2**, 389 (1883).

Raoul Pictet, Nouvelle Machine frigorifique fondée sur l'emploi de phénomènes physico-chimiques. Compt. rend. **100**, 329 (1885).

Andrews, On the properties of matter in the gaseous and liquid states, under various conditions of temperature and pressure. Philosophical Transactions **178**, 57 (1888).

Duhem, Sur la liquéfaction de l'acide carbonique en présence de l'air. Journal de physique [2] **74**, 198 (1888).

Wroblewski, Über das Verhalten der flüssigen atmosphärischen Luft. Wiedemann's Annalen **26**, 134 (1885).

Cailletet et Colardeau, Sur l'état de la matière au voisinage du point critique. Annales de chimie et de physique [6] **18**, 269 (1889).

Van der Waals, Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht. Diese Zeitschr. **5**, 133 (1890).

Blumcke, Über den Zusammenhang zwischen empirischen und theoretischen Isothermen eines Gemenges zweier Stoffe. Diese Zeitschr. **7**, 158 (1890).

Van der Waals, Théorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes. Archives néerlandaises 24 (1891).

Kuenen. Mesures concernant la surface de Van der Waals, pour des mélanges d'acide carbonique et de chlorure de méthyle. Archives néerlandaises 26 (1892) und diese Zeitschr. **11**, 38 (1893).

De Heen, Sur un état de la matière caractérisé par l'indépendance de la pression et du volume spécifique. Bulletin de l'Académie royale de Belgique [3], **24**, 267 (1892).

Duhem, Dissolutions et Mélanges. Premier mémoire. Travaux et Mémoires des Facultés de Lille **11**, 90 (1892).

Duhem, Dissolutions et Mélanges. Troisième mémoire. Les mélanges doubles. Travaux et Mémoires des Facultés de Lille [3] 13 (1893).

Gouy, Sur quelques phénomènes présentés par les tubes de Natterer. Compt. rend. **116**, 1289 (1893).

Boris-Galitzine, Über den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes. Wiedemanns Annalen **50**, 521 (1893).

Kuenen, On the condensation of a mixture of two gases. Communications from the laboratory of physics at the University of Leiden 13 (1894).

Kuenen, On the condensation and the critical phenomena of mixtures of ethane and nitrous oxide. Communications from the laboratory of physics at the University of Leiden 16 (1895) und Philosophical Magazine [5] **40**, 173 (1895).

F. V. Dwelshauvers-Dery, Bulletin de l'Académie royale de Belgique [3] **30**, 570 (1895).

Van der Waals, Sur les caractères qui décident de l'allure de la courbe de plissement dans le cas d'un mélange de deux substances. Arch. néerl. **30**, 266 (1896).

Van der Waals, Sur les conditions critiques ou le plissement d'un mélange. Archives néerlandaises **30** 278 (1896).

Duhem, On the liquefaction of a mixture of two gases. Journal of physical chemistry **1**, 273 (1897).

Van der Waals, Eene bijdrage tot de kennis der toestandsvergelijking. Académie des Sciences d'Amsterdam 5, 150 (1896).

Van der Waals, Over de wraag of de molekulairtoestand van het oplosmiddel invloed heeft op de druckverlaging die opgeloste Zouten teweegbrengen. Académie des Sciences d'Amsterdam **5**, 342 (1897).

Van der Waals, Over bijzonderheden in den loop der Smeltkromme Académie des Sciences d'Amsterdam **5**, 385 (1897).

Van der Waals, Over een benaderde regel voor den loop der plooipuntslijn van een mengsel. Académie des Sciences d'Amsterdam **6**, 279 (1897).

Kuenen, Versuche über die Kondensation und die kritischen Erscheinungen von Gemischen zweier Stoffe. Diese Zeitschrift **24**, 667 (1897).



Gilbaut, Recherches sur la compressibilité des dissolutions. Annales de la Faculté des sciences de Toulouse **11** (1897).

Hartman, The composition and the volume of the coexisting vapour and liquid phases of mixtures of methylchloride and carbonic acid. Communications from the physical laboratory at the University of Leiden, n° **43** und Comp. rend. de l'Académie des Sciences d'Amsterdam, **25.** Juni 1898; Dissertation, Leiden 1890.

Caubet, Sur la liquéfaction des mélanges gazeux. Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, Verhandl. vom 21. Juli 1898.

Caubet, Ibidem, Verhandl. vom 8. Dez. 1898.

Verschaffelt, Académie des Sciences d'Amsterdam, Verhandl. vom 28. Dez. 1898; Dissertation, Leiden 1899.

Duhem, Sur les isothermes d'un mélange de deux gaz et sur une extension du théorème de Maxwell. Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux [5] **3**, 331 (1898).

Duhem, Traité élémentaire de mécanique chimique **4**, 1899.

Kuenen, Mixtures of hydrochloric acid and methylether. Archives néerlandaises [2] **5**, 106 (1899).

Hartman, Beiträge zur Kenntnis der van der Waalsschen ψ-Fläche III. Die Kondensationserscheinungen bei Mischungen von Chlormethyl und Kohlensäure für 9·5°. Archives néerlandaises [2] **5**, 636 (1899).

Verschaffelt, Contributions à la connaissance de la surface ψ de van der Waals IV. La loi des états correspondants dans les mélanges d'anhydride carbonique et d'hydrogène. Archives néerlandaises [2] **5**, 644 (1899).

Saurel, Journal of physical chemistry **3**, 214 (1899).

Hartman, Metingen domtrent de warsplooi op het ψ-vlak van Van der Waals bij mengsels van chloormethyl en koolzuur, Leiden 1899.

Cunaeus, De bepaling van het brekend-vermogen als methode voor het onderzoek naar de samenstelling der coexisteerende phasen bij mengsels van aceton en aether. Koninkligke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, 12. Okt. 1899.

Caubet, Sur la liquéfaction des mélanges gazeux, anhydride carbonique et chlorure de méthyle. Compt. rend. **130**, 167 (1900).

Caubet, Sur la liquéfaction des mélanges gazeux, anhydride carbonique et anhydride sulfureux. Compt. rend. **130**, 828 (1900).

Hartman, On the phenomena of condensation in mixtures in the neighbourhood of the critical state. Communications from the physical laboratory at the University of Leiden, n° 56, 1900.

Baly, On the distillation of liquid air. Phil. Mag., Juni 1900.

Caubet, Sur la liquéfaction des mélanges gazeux, chlorure de méthyle et anhydride sulfureux. Comp. rend. **131**, 108 (1900).

Saurel, Sur l'équilibre des systèmes chimiques. Thèse de l'Université de Bordeaux 1900.

Kammerlingh Onnes, Verls. Kon. Akad. Comp. rend. des séances de l'Académie royale des Sciences d'Amsterdam, 30. Juni 1900.

Kammerlingh Onnes et Ringanum, Méme endroit et Proceedings **3**, 275.

Cunaeus, De bepaling van het brekend-vermogen als methode van onderzoek naar de samenstelling van coexisteerende damp-en vloeistofphasen; 1900.

Van der Waals, Statique des fluides (mélanges). Rapports présentés au Congrès international de physique réuni à Paris en 1900, 1, 583.

Mathias, Les méthodes de détermination des constantes critiques et les résultats qu'elles ont fournis. Seconde partie. Cas des mélanges. Rapports présentés au Congrès international de physique réuni à Paris en **1900**, **1**, 637.

Caubet, Sur la liquéfaction des mélanges gazeux: les isothermes d'un mélange. Compt. rend. **131**, 1200 (1900).

Caubet, Sur la liquéfaction des mélanges gazeux: variation des concentrations des deux phases coexistantes liquide et vapeur le long des isothermes. Compt. rend. **132**, 128 (1901).

Duhem, On the liquefaction of a mixtures of two gases. Composition of the liquid and of the vapor. Journal of physical chemistry, 1901.

Duhem, Über die Verdampfung binärer Gemische. Diese Zeitschr. **36**, 5 (1901).

II. Darstellung der Erscheinungen im Raume TVS. Die kritischen Zustände eines Gemisches. Die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes.

§ 1. Das doppelte Gemisch. Die Phasen. Konzentrationen der Phasen. Mittlere Konzentrationen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Thatsachen haben, wie im vorigen Kapitel mitgeteilt wurde, ihren Platz in der Entwickelung der Lehre vom thermodynamischen Potentiale gefunden. Duhem hat diese notwendigerweise sehr allgemeinen Resultate der Theorie unter eine einfache geometrische Form gebracht, deren erster Vorzug es ist, dass sie unmittelbar vom Experimente abgeleitet werden kann. Zweitens lässt diese geometrische Darstellungsweise selbst in ihrer Verallgemeinerung eine scharfe Definition zu. Sie verleiht den Thatsachen Zusammenhang und Klarheit und bringt sie unter eine Kontrolle, die man vergebens in den numerischen Tabellen suchen wird.

Wir werden diese von dem Experimente abgeleitete geometrische Darstellungsweise in kürze auseinander zu setzen versuchen. Entleihen wir zunächst von Duhem einige Definitionen:

1. Nehmen wir eine bestimmte Menge Äther und fügen eine allmählich wachsende Menge Wasser hinzu, so mischt sich das Wasser zuerst mit dem Äther und bildet mit demselben eine homogene Flüssigkeit. Aber wenn bei gewöhnlicher Temperatur die Wassermenge 3·5 % des Äthers bildet, so ändert sich die Erscheinung, das Gemisch ist nicht mehr homogen, es teilt sich in zwei Schichten. Die obere Schicht, die reicher an Äther ist, enthält ungefähr 3·5 % Wasser, die untere Schicht einen viel grösseren Prozentgehalt an Wasser. Wenn man nun fortfährt, Wasser zu dem Systeme hinzuzufügen, so nimmt die Menge der oberen Schicht ab, die der unteren dagegen wächst; aber die Zusammensetzung der beiden Schichten bleibt unverändert.

Man kommt schliesslich an einen Punkt, wo die obere Schicht verschwindet, und die untere allein als homogene Phase zurück bleibt. Von diesem Momente an kann man eine beliebig grosse Menge Wasser hinzufügen, ohne die Homogenität des Gemisches zu zerstören.

2. Es sei wiederum ein Gemisch von zwei flüchtigen in jedem Verhältnisse mischbaren Flüssigkeiten gegeben, in Gegenwart des sich daraus bildenden Dampfes. Der von diesem Systeme eingenommene Raum ist in zwei, je von einem homogenen Körper gefüllten Teile geteilt: der eine wird vom Flüssigskeitsgemische, der andere vom Dampfgemische eingenommen; aber das Flüssigkeits- und das Dampfgemisch haben verschiedene und variable Zusammensetzungen.

3. Schliesslich giebt ein System von einer flüchtigen Flüssigkeit und einem in ihr löslichen Gase ebenfalls zwei Schichten von verschiedener und veränderlicher Zusammensetzung; die eine enthält die lösende Flüssigkeit und das gelöste Gas, die andere das nicht gelöste Gas und den Dampf des Lösungsmittels.

Jedesmal, wenn in einem Systeme zwei unabhängige Bestandteile sich in einer solchen Weise verteilen, dass man zwei Räume unterscheiden kann, jeder von einem homogenen Gemische veränderlicher Zusammensetzung erfüllt, und haben diese Gemische ausserdem noch verschiedene Eigenschaften, so sagen wir im allgemeinen, dass wir ein **doppeltes Gemisch**[1]) hergestellt haben. Jede der beiden Schichten, in welche sich das Gemisch trennt, trägt den Namen **Phase** von veränderlicher Zusammensetzung.

Von den doppelten Gemischen werden wir in der vorliegenden Arbeit die in den Abschnitten 2. und 3. definierten beiden letzten Kategorien untersuchen.

Bezeichnen wir mit den Indizes 1 und 2 die beiden flüssigen unabhängigen Komponenten, aus welchen das doppelte Gemisch sich zusammensetzt und mit C und c die beiden daraus gebildeten Phasen.

Seien $\mathfrak{M}_1$ und $\mathfrak{M}_2$, die resp. Mengen der beiden Flüssigkeiten 1 und 2, die zu einer bestimmten Zeit in der Phase C enthalten sind; die wirkliche Konzentration dieser Phase ist gemäss der Definition:

$$S = \frac{\mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2}$$

Ebenso, wenn m_1 und m_2, die resp. Mengen der Flüssigkeiten 1 und 2 darstellen, die zu einer bestimmten Zeit in der Phase c enthalten sind, so ist die wirkliche Konzentration dieser Phase:

[1]) Traité de mécanique chimique **4**, 2.

$$s = \frac{m_2}{m_1 + m_2}.$$

Wenn unter gewissen Bedingungen die beiden Phasen sich auf eine einzige reduzieren und nur ein einziges homogenes Gemisch bilden, so ist die darin enthaltene Menge der Flüssigkeit 1:

$$\mathfrak{M}_1 = M_1 + m_1,$$

diejenige der Flüssigkeit 2:

$$\mathfrak{M}_2 = M_2 + m_2.$$

Die Konzentration des Gemisches ist:

$$X = \frac{\mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2}.$$

Wir bezeichnen diese Konzentration als die mittlere.

§ 2. Kritischer Zustand eines bestimmten Gemisches. Normale Kondensation. Kritische Kondensation. Retrograde Kondensation.

Betrachten wir ein Gemisch von Kohlensäureanhydrid und Schwefeldioxyd, deren mittlere Konzentration X gleich 0·47103 sei. Schliessen wir ferner 1 g des gleichen Gemisches in eine Cailletetsche Röhre ein und beobachten die Veränderungen des spezifischen Volums dieses Systems bei konstanter Temperatur. Die Röhre ist während des Experiments immer mit einem kleinen Kuenenschen Rührer versehen, welcher dazu dient, uns dessen zu versichern, dass bei jeder Ablesung das Gleichgewicht erreicht ist.

Untersuchen wir das Phänomen zunächst bei einer Temperatur von z. B. 46·2°. Solange das spezifische Volum genügend gross bleibt, beobachtet man in der Röhre ein einzelnes Gebiet, das von einem homogenen Gemisch im Zustande des trockenen Dampfes gefüllt ist. Aber sobald das spezifische Volum den Wert 20·331 ccm erreicht, bemerkt man einen kleinen Flüssigkeitstropfen; der Dampf ist gesättigt. Wenn man nun das Volum allmählich vermindert, so wächst die Flüssigkeitsmenge, und man hat ein doppeltes Gemisch, das Flüssigkeits- und das Dampfgemisch. Wenn schliesslich das mittlere spezifische Volum des Systems den Wert 1·318 ccm erreicht hat, ist das Gemisch vollständig flüssig geworden.

Man kann nun wiederum das Volum der Flüssigkeit vermindern durch Vermehrung des Drucks, aber wie sehr man auch diesen letzteren bis über die äusserste Grenze hinaus zunehmen lässt, so ist es doch nicht wahrscheinlich, dass das spezifische Volum einer Flüssigkeit dem Werte Null zustrebt. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass es einer

unteren positiven Grenze zustrebt, die eine Funktion der Temperatur ist. Diese untere Grenze wird das Kovolum genannt.

Der Wert des Kovolums ist von Sarrau[1]) für einige Flüssigkeiten aus den Versuchen von Amagat[2]) und der charakteristischen, von Clausius vorgeschlagenen Gleichung für Flüssigkeiten berechnet worden. In diesen Berechnungen ist das Kovolum als konstant angenommen, aber nichts beweist, dass es unabhängig von der Temperatur ist. Man kann aber diesen Wert des Kovolums für Gemische von zwei Flüssigkeiten nicht einführen, denn man würde dann die Form der charakteristischen Gleichung von Gemischen vernachlässigen. Es deutet aber alles darauf hin, dass das Kovolum eines Gemisches bei einer gegebenen Temperatur nicht sehr verschieden von dem Kovolum der beiden flüssigen Bestandteile ist. Wir bezeichnen es mit Ω.

Betrachten wir nun zwei rechtwinklige Koordinaten OT und OV, auf welchen wir resp. die Temperatur und die spezifischen Volume auftragen. Zu der der Temperatur 46·2° entsprechenden Abscisse tragen wir die Ordinaten proportional 20·331, 1·318 und Ω_1 auf. Wir erhalten so drei Punkte einer der Volumaxe parallelen Linie.

Nehmen wir nun mit demselben Gemische dieselben Messungen bei der Temperatur 56·8° vor, so erhalten wir die drei Zahlen 14·101, 1,499 und Ω_2 und drei neue Punkte in unserer Zeichnung. Ebenso erhalten wir bei 70° die drei Zahlen 9·973, 1·607, Ω_3 und so weiter bis zur Temperatur 86°.

Sehen wir zu, was bei dieser Temperatur vorgeht. Solange das spezifische Volum einen grösseren Wert als 5·917 hat, ist das Gemisch im homogenen Zustande des trockenen Dampfes. Bei diesem Werte des spezifischen Volums erscheint ein Tropfen der Flüssigkeit; der Dampf ist gesättigt. Bei weiterem Verringern des Volums wächst die Flüssigkeitsmenge, und wenn das spezifische Volum sich dem Werte 2·223 nähert, oder vollends, wenn es einen noch grösseren Wert hat, ist die Flüssigkeitsmenge noch weit davon entfernt, das ganze Volum auszufüllen. Im Momente, in welchem das spezifische Volum den Wert 2·223 erreicht, geht das ganze System bei einer geringen Bewegung des Rührers plötzlich in einen homogenen Zustand über. Stellt man das Rühren ein, so trennt sich das Gemisch wieder in zwei Phasen, welche wieder verschwinden, wenn man von neuem rührt. Kurz, das Gemisch ist in einem solchen Zustande, dass es bei demselben Volum und

[1]) Compt. rend. **94**, 639. 718 (1882).

[2]) Ann. Chim. Phys (6) **29**, (1893). Siehe auch Duhem, Traité élémentaire de mécanique chimique Bd. II, Kap. 3.



demselben Drucke ohne jegliche Schwierigkeit entweder vollständig den Flüssigkeitszustand oder den Zustand des Dampfes annehmen kann.

Untersucht man eine einzige Flüssigkeit, so findet man einen Zustand, der genau dieselben Eigentümlichkeiten zeigt, wie der eben beobachtete: plötzliche Verdampfung der Flüssigkeit in einem Raume, der dem von ihr eingenommenen völlig gleich ist, das Erscheinen oder Verschwinden der Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf durch eine sehr kleine Änderung der äusseren Bedingungen oder durch eine blosse Bewegung. In dem Falle einer einzigen Flüssigkeit ist dieser Zustand derjenige, welchen Andrews den kritischen genannt hat. Es liegt sehr nahe, diese Bezeichnung auch auf ein Gemisch von zwei Flüssigkeiten auszudehnen und zu sagen: der Zustand, welchen wir eben erhalten haben, ist der kritische Zustand eines Gemisches.

Die Temperatur von 86° ist die kritische Temperatur. Das Volum 2·223 ist das kritische Volum. Der entsprechende Druck ist der kritische Druck.

Es folgt aus dem, was wir eben gesagt haben, dass das Gemisch bei 86° ein einziges, dem Zustande der gesättigten Flüssigkeit zukommendes spezifisches Volum hat, nämlich das kritische Volum und zwei spezifische Volume des gesättigten Dampfes: das Volum 5·917 und das kritische Volum.

Verfolgen wir nun das Phänomen bei einer höheren als der kritischen Temperatur, z. B. bei 88°. Solange das spezifische Volum grösser als 5·410 ist, ist das Gemisch im homogenen Zustande des ungesättigten Dampfes. Sobald aber das spezifische Volum den Wert 5·410 erreicht, tritt ein Flüssigkeitstropfen auf; der Dampf ist gesättigt. Fährt man nun fort, das Volum zu vermindern, so nimmt die Flüssigkeitsmenge anfangs zu, und man hat ein doppeltes Gemisch. Alsdann geht die Flüssigkeitsmenge durch ein Maximum, nimmt rasch ab und bildet bei einem zweiten, viel kleineren Werte des Volums nur noch einen Tropfen. Dieser zweite Wert ist 2·295. Von diesem Volum an und bei noch viel kleineren Werten desselben ist das System nicht mehr im stande, eine flüssige Phase zu bilden, es bleibt dauernd im homogenen Gaszustande.

Bei einer Temperatur von 88° wird das Gemisch von mittlerer Konzentration niemals vollständig flüssig. Ein solches Gemisch hat daher kein spezifisches Volum im flüssigen Zustande. Umgekehrt hat es zwei verschiedene spezifische Volume im Zustand des gesättigten Dampfes.

Bei den Temperaturen 89·6° und 91·4° beobachtet man ganz analoge Erscheinungen. Sie differieren nur durch ein grösseres maximales Flüssigkeitsvolum und durch ein grösseres spezifisches Volum des gesättigten Dampfes.

Bei 91·4° sind die beiden spezifischen Volume des gesättigten Dampfes folgende: 4·505 und 2·585.

Bei 92·8° erscheint der Tropfen bei einem spezifischen Volum = 3·700 und verschwindet wiederum bei demselben Werte des Volums. Das Gemisch hat bei dieser Temperatur nur ein spezifisches Volum im Zustande des gesättigten Dampfes. Diese Temperatur von 92·8° kann die maximale Temperatur in Beziehung auf dieses Gemisch genannt werden.

Fassen wir nun die experimentellen Ergebnisse zusammen:

1. Bei niedrigeren Temperaturen als der kritischen hat das Gemisch mittlerer Konzentration 0·47103 nur ein spezifisches Volum im Zustande des gesättigten Dampfes und nur ein spezifisches Volum im Zustande der gesättigten Flüssigkeit. Wenn das Volum vom ersten Werte in den zweiten übergeht, so wächst die Flüssigkeitsmenge andauernd, bis das ganze System flüssig geworden ist.

Diese Kondensation wird die normale genannt.

2. Bei der kritischen Temperatur hat das Gemisch nur ein spezifisches Volum im Zustande der gesättigten Flüssigkeit und zwei spezifische Volume im Zustande des gesättigten Dampfes. Der kleinere dieser beiden Werte ist gleich dem spezifischen Volum der Flüssigkeit oder dem kritischen Volum. Wenn das Dampfvolum von dem grösseren in den kleineren Wert übergeht, so nimmt die Flüssigkeitsmenge zunächst allmählich zu und füllt dann plötzlich, wenn das Volum den kritischen Wert erreicht hat, den ganzen Raum aus.

Diese Kondensation kann die kritische genannt werden.

3. Bei Temperaturen, die zwischen der kritischen und der maximalen liegen, hat das Gemisch kein spezifisches Volum im flüssigen Zustande, im Zustande des gesättigten Dampfes hat es zwei. Geht man von grösseren zu kleineren Volumen, so wächst die Flüssigkeitsmenge zunächst, geht durch ein Maximum, nimmt dann schnell ab und wird im Momente, in dem das System den kleinsten Wert des spezifischen Volums des gesättigten Dampfes erreicht, gleich Null.

Diese Kondensation wird die retrograde genannt.

4. Bei der maximalen Temperatur hat das Gemisch kein spezifisches Volum in der flüssigen Formart und nur eines im Zustande des gesättigten Dampfes.

5. Oberhalb der maximalen Temperatur kann das Gemisch bei keinem Werte des spezifischen Volums flüssig werden, es bleibt dauernd im Gaszustande.

§ 3. Die Kurve V. Die Kurve L. Die Kurve der spezifischen Volume. Die Kurve des Kovolums. Die Abgrenzung der Ebene.

Zeichnen wir in die TV-Ebene die Kurve ein, welche durch Verbindung der Punkte der spezifischen Volume des gesättigten Dampfes bei verschiedenen Temperaturen erhalten werden, und thun wir dasselbe für die spezifischen Volume der gesättigten Flüssigkeit und für die Kovolume, so erhalten wir in der TV-Ebene die Kurve der gesättigten spezifischen Volume und die Kurve der Kovolume (Fig. 1).

Wir bezeichnen mit V den Teil dieser Kurve, welcher dem Dampfe entspricht, und mit L den der Flüssigkeit entsprechenden Teil. Die Kurven V und L verbinden sich im kritischen Punkte, der gemäss der Definition ja sowohl der einen wie der anderen zukommt. Im übrigen zeigt der Verlauf der Kurve, dass L und V im kritischen Punkt dieselbe Tangente haben. Diese Tangente ist hier aber nicht mehr parallel der Volumaxe, wie das bei einem einzigen Fluidum der Fall ist. Dagegen kommt diese letztere Eigenschaft bei einem Gemische ganz wie im Falle eines einzigen Fluidums dem Punkte der maximalen Abscisse zu, nur ist dieser Punkt im Falle eines Gemisches nicht mehr der kritische.

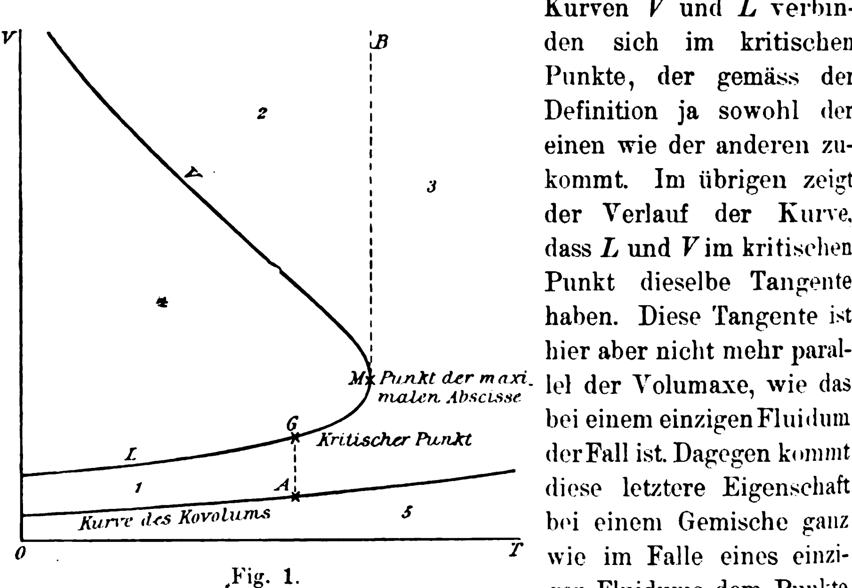


Fig. 1.

Das Experiment lässt uns also folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Kurven V und L haben ausser dem kritischen keinen gemeinsamen Punkt.

2. Der kritische Punkt ist kein ausgezeichneter Punkt der durch die Vereinigung der beiden Kurven V und L entstandenen Kurve.

Ziehen wir vom kritischen Punkte C und vom Punkte der maximalen

Abscisse M zwei Parallele zu der Volumaxe, die eine, CA, bis sie die Kurve des Kovolums trifft, die andere MB unbegrenzt weit in der Richtung OV, so können wir sagen, dass vom kritischen Punkte C zwei Linien, die eine CA, die andere CMB, ausgehen, welche letztere von C bis M mit der Kurve V zusammenfällt und vom Punkte M an parallel zur Volumaxe verläuft.

Das Interesse, welches sich mit dieser Betrachtungsweise der Linien CA und CMB verbindet, besteht in der Abgrenzung des ganzen Feldes in fünf Gebiete, die folgende Eigenschaften des Gemisches zum Ausdrucke bringen:

1. In dem Felde 1, welches von der Kurve L, der Kurve des Kovolums und der Geraden AC eingeschlossen ist, stellt jeder Punkt der Koordinaten (T, V) einen flüssigen Zustand des Gemisches von der mittleren Konzentration 0·47103 dar.

2. Im Felde 2, abgegrenzt durch die Kurve V bis zum Punkte M und der Geraden MB, stellt jeder Punkt der Koordinaten (T, V) einen dampfförmigen Zustand des Gemisches dar.

3. Im Felde 3, rechts von der Geraden CA und der Linie CMB und oberhalb der Kurve des Kovolums, stellt jeder Punkt der Koordinaten (T, V) die Bedingungen dar, für welche das Gemisch in einem und nur in einem, nähmlich dem Gaszustande, zu beobachten ist.

4. Im Felde 4, das im Inneren der aus V und L zusammengesetzten Kurve gelegen ist, entspricht kein Punkt der Koordinaten (T, V) einem realisierbaren homogenen Zustande des Gemisches. Dagegen kann man das Gemisch bei jedem Punkte als heterogenes, in zwei Phasen getrenntes Gebilde beobachten: Flüssigkeit und Dampf.

5. Das Gebiet 5, unterhalb der Kurve des Kovolums gelegen, entspricht überhaupt keinem, weder einem homogenen noch einem heterogenen Zustand der Flüssigkeit.

§ 4. Die Fläche der spezifischen Volume. Die kritische Linie. Die Fläche V. Die Fläche L. Die Fläche der Kovolume. Die Abgrenzung der Ebene. Die Kontinuität des flüssigen und Gaszustandes. Verallgemeinerung.

Alles, was wir über ein Gemisch von der mittleren Konzentration 0·47103 ausgesagt haben, lässt sich für ein Gemisch von beliebiger mittlerer Konzentration wiederholen. Ich habe für die Gruppe Kohlensäureanhydrid und Schwefeldioxyd acht den obigen analoge Kurven gezeichnet, die den folgenden Konzentrationen entsprechen:

$X_1 = 0{\cdot}10346$ $X_5 = 0{\cdot}59975$
$X_2 = 0{\cdot}15680$ $X_6 = 0{\cdot}70926$
$X_3 = 0{\cdot}33138$ $X_7 = 0{\cdot}81381$
$X_4 = 0{\cdot}47103$ $X_8 = 0{\cdot}91095$.

Wir ziehen nun ausser den beiden ursprünglichen Axen OT und OV noch eine dritte Koordinatenaxe OS, die senkrecht zur Fläche TOV liegt, in Betracht. Wir tragen auf diese Axe die mittleren Konzentrationen auf und nehmen ferner an, dass die Kurven der spezifischen Volume, die in der Ebene parallel zur Fläche TOV gezeichnet sind, von den Koordinaten X_1, X_2 .... X_8 aus gezogen werden. Diese verschiedenen Kurven (siehe Fig. 2) stellen die ebenen Schnitte einer gewissen Fläche dar, die man die Fläche der spezifischen Volume des gesättigten Dampfes und der gesättigten Flüssigkeit nennen kann.

Ist das Fluidum 1 Kohlendioxyd und das Fluidum 2 Schwefeldioxyd, während die Konzentration X, wie oben definiert, $= 0$ ist, entsprechend dem reinen Kohlendioxyd, so ist die Kurve der spezifischen Volume von reinem Kohlensäuregas in der Ebene TOV gelegen. Für $X = 1$, entsprechend dem reinen Schwefeldioxyd, liegt die Kurve in einer zu TOV parallelen Ebene mit der Ordinate 1.

Die acht Kurven, welche wir nach unseren Versuchen gezeichnet haben, kontrollieren sich gegenseitig. Es ist leicht, sich darüber Rechenschaft abzulegen, wenn man ihren allgemeinen Verlauf in Betracht zieht, aber wir haben nicht unterlassen, die Kontrolle zu vervollständigen durch die Konstruktion der Kurven für reines Kohlensäuregas und reines Schwefeldioxyd. Die Kurve für reines Kohlendioxyd ist nach Versuchen von Amagat[1]), die für reines Schwefeldioxyd nach Versuchen von Cailletet und Mathias[2]) gezeichnet worden.

Die in Frage kommende Fläche liegt ganz und gar zwischen den Ebenen $X = 0$ und $X = 1$.

Bei einer Betrachtung der Figur sieht man, dass die Projektion eines jeden Flächendurchschnitts auf die TV-Ebene, die übrigen Projektionen der ebenen Durchschnitte, deren Konzentrationen geringer sind, vollständig einschliesst. Die Kurve des reinen Kohlensäureanhydrids ist die innerste aller dieser Projektonen, die Projektion der Kurve für reines Schwefeldioxyd umschliesst alle anderen. Alle diese Kurven sind übrigens orthogonal projiziert, und zwar im richtigen Grössenverhältnis. Der scheinbare Umriss der Fläche auf der TV-Ebene ist durch

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) **24** (1893).
[2]) Journ. de Phys. (2) **5** (1886).

die Kurve des reinen Kohlendioxyds $X = 0$ und der Projektion der Kurve des Schwefeldioxyds $X = 1$ gebildet.

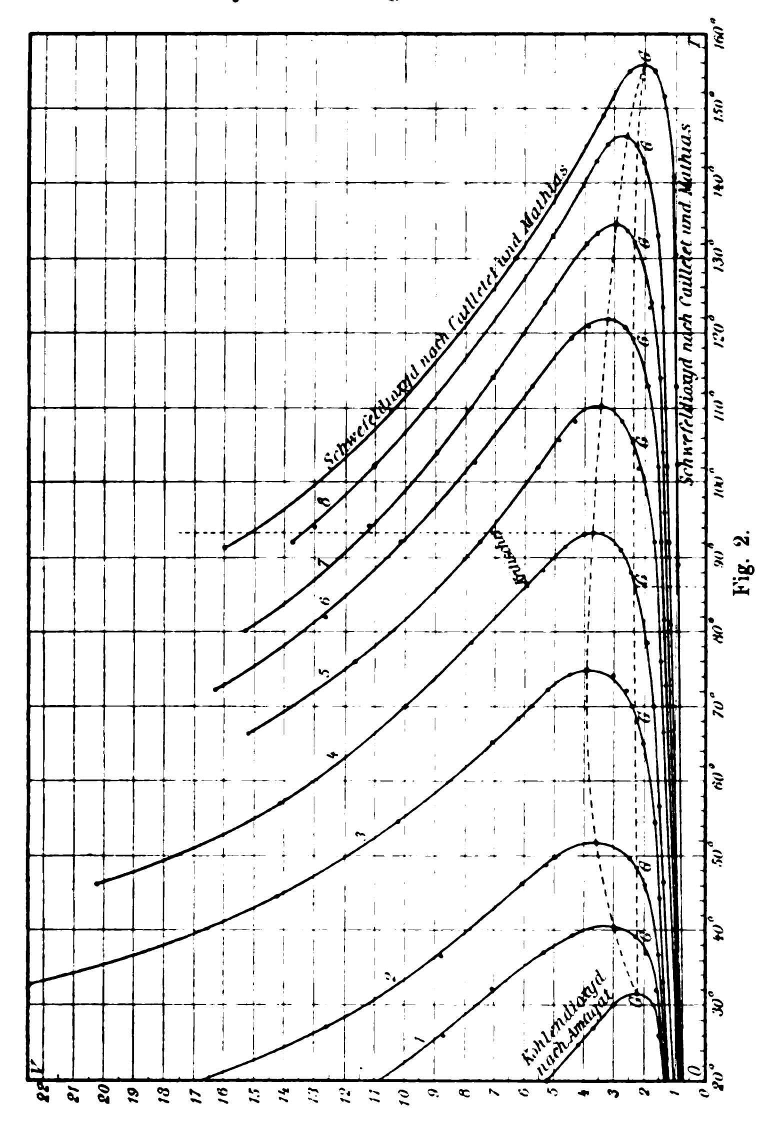


Fig. 2.

Die kritischen Punkte der verschiedenen Gemische beschreiben im Raume eine Linie, die, von dem kritischen Punkte des Kohlensäureanhydrids, in der Ebene $X = 1$ gelegen, ausgeht und zum kritischen Punkte des Schwefeldioxyds, in der Ebene $X = 1$ gelegen, hinführt. Duhem hat diese Linie die kritische Linie genannt.

Die Oberfläche der spezifischen Volume setzt sich aus zwei Flächen zusammen, von denen wir die eine Fläche *V*, die andere Fläche *L* nennen. Die beiden Flächen berühren sich in der kritischen Linie, die sowohl der einen wie der anderen angehört.

Die Eigenschaften, welche wir weiter oben betreffs der Kurven *V*, *L* und des kritischen Punkts angeführt haben, lassen sich unmittelbar für die Flächen *V* und *L* und die kritische Linie in folgender Weise umsetzen:

1. Die Flächen *V* und *L* haben keinen gemeinsamen Punkt ausserhalb der kritischen Linie.

2. Die kritische Linie ist nicht eine ausgezeichnete Linie der Fläche der spezifischen Volume. In jedem Punkte dieser Linie haben die beiden Flächenstücke *V* und *L* dieselbe Tangentialebene.

Diese in einem besonderen Falle experimentell festgestellten Eigenschaften sind ganz allgemein, sie sind gültig für irgend eine Gruppe zweier Gase[1]).

Alle Linien wie *CA* (Fig. 1) beschreiben im Raume eine Fläche. Diese Fläche ist ein Cylinder, dessen Leitlinie die kritische Linie ist und dessen Erzeugende parallel zu *OV* sind. Der Cylinder ist durch die Fläche $X = 0$, $X = 1$ und durch die Fläche des Kovolums begrenzt. Ebenso erzeugen alle Linien *CMB* (Fig. 1) eine Fläche, die von der kritischen Linie ausgeht, einerseits durch die Ebene $X = 0$ und $X = 1$ begrenzt wird, dagegen in der Richtung *OV* unbegrenzt ist.

Diese verschiedenen Flächen teilen den Raum zwischen den Ebenen $X = 0$, $X = 1$ und den drei Koordinatenaxen in fünf Gebiete, welche, vom Standpunkte der Eigenschaften des Gemisches aus betrachtet, den weiter oben in betreff der fünf ebenen Gebiete ausgesprochenen Eigentümlichkeiten entsprechen.

Diese geometrische Darstellung und diese Abgrenzung der Ebene machen es möglich, das berühmte Experiment von Andrews betreffs der Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Zustands einer einzigen Flüssigkeit, im allgemeinen auch auf die Gemische zweier Flüssigkeiten zu übertragen.

Der berühmte Physiker spricht sich in folgender Weise darüber aus:

„Ich habe oft, ohne genaue Messungen zu machen, Kohlensäure unter viel höhere Drucke gebracht als die in den Tabellen aufgenommenen, und sie dann, ohne plötzliche Verringerung des Drucks, vom

---

[1]) Siehe Duhem, Traité élémentaire de mécanique chimique **4**, Kap. 3.

Zustande, welcher gewöhnlich als der gasförmige betrachtet wird, in den im allgemeinen als flüssig bezeichneten übergeführt. Nehmen wir z. B. ein bestimmtes Volum Kohlensäure bei 50° oder einer höheren Temperatur, und setzen wir dieses einem wachsenden Drucke aus, bis dieser Druck 150 Atmosphären erreicht hat.

Bei diesem Experimente nimmt das Volum der Kohlensäure allmählich ab. wenn der Druck zunimmt, aber zu keiner Zeit bemerkt man eine plötzliche Abnahme des Volums ohne Zunahme des äusseren Drucks. Hat man einen Druck von 150 Atmosphären erreicht, so geht man mit der Temperatur herunter, bis die Kohlensäure die gewöhnliche Zimmertemperatur wieder angenommen hat. Während der Dauer dieses Versuches findet keine einzige Diskontinuität statt. Anfangs hat man ein Gas, und durch eine ganz allmähliche Umwandlung, welche weder eine plötzliche Änderung des Volums, noch eine plötzliche Abnahme der Wärme aufweist, gelangt man schliesslich zu einer Flüssigkeit. Der aufmerksamsten Beobachtung ist es unmöglich, das kleinste Anzeichen einer Zustandsänderung der Kohlensäure zu entdecken oder mit Sicherheit behaupten zu können, dass in irgend einem Momente während des Experiments der eine Teil dieser Säure sich in einem, der andere Teil sich in einem anderen Zustande befände.

Dass das Gas sich thatsächlich in Flüssigkeit umgewandelt hat, ist zweifellos; denn die Flüssigkeit kann durch eine Verminderung des Drucks zum Sieden gebracht werden. Wegen der leichteren Ausführung ist dieses Experiment in zwei Stadien eingeteilt worden: in die Kompression der Kohlensäure und die darauffolgende Abkühlung derselben. Aber diese Verrichtungen können gleichzeitig erfolgen, wenn man Sorge trägt, die Änderung des Drucks und die Geschwindigkeit des Abkühlens so zu regulieren, dass der Druck nicht unter 76 Atmosphären sinkt, wenn die Kohlensäure bis auf 31° abgekühlt ist."

Wir wollen jetzt ein Gemisch von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd von bestimmter mittlerer Konzentration betrachten, welches in einem Cailletetschen Rohre eingeschlossen ist. Denken wir uns dasselbe in einem bestimmten Zustande durch einen Punkt in dem Gebiet 1 im Raume wiedergegeben. Es ist im flüssigen Zustande. Nehmen wir an, dass man durch irgend einen Vorgang die mittlere Konzentration dieses Gemisches variieren kann, und erhöhen wir zu gleicher Zeit die Temperatur derart, dass der gedachte Punkt aus dem Gebiete 1 in das Gebiet 3 übergeht, indem wir den durch die gerade Linie *CA* gebildeten Cylinder von links nach rechts durchschneiden, so wären wir von einem Gemische von irgend welcher mittleren Konzentration im flüssigen Zu-

stande ausgegangen, und bei einem zweiten Gemische von einer anderen mittleren Konzentration im gasförmigen Zustande angelangt, ohne dass in irgend einem Momente eine einzige Eigenschaft dieses veränderlichen Systems eine plötzliche Änderung erfahren hätte.

Es findet also unter den allgemeinsten Bedingungen ein kontinuierlicher Übergang des flüssigen in den Gaszustand statt.

III. Darstellung der Erscheinungen im Raume TPS. Die Grenzlinien. Die Grenzfläche.

§ 1. Der Taupunkt. Der Siedepunkt. Der kritische Punkt im Raume TPS. Der Punkt der maximalen Abscisse.

Im vorigen Kapitel wurden die Thatsachen mittels der drei Variablen T, V, S dargestellt. Bei der Untersuchung von Gasgemischen sind diese drei Variablen thatsächlich die normalen[1]) Variablen. Sie definieren ohne irgendwelche Zweideutigkeit den Zustand des Systems. In anderen Worten, wenn eine Gruppe von TVS-Werten den Zustand eines flüssigen Gemisches definiert, so definiert diese Gruppe nur einen einzigen.

Diese Bedingung ist unumgänglich notwendig, um den kritischen Zustand eines Gemisches und die kritische Linie mit Genauigkeit definieren zu können. Die Verallgemeinerung des Versuchs von Andrews über die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes verlangt andererseits, dass ein Punkt (TVS) irgend eines der Gebiete des Raums, die wir betrachtet haben, nur einen einzigen Zustand des Gemisches darstellt.

Wenn daher bis jetzt die Wahl der Variablen T, V, S nicht nur vorteilhaft, sondern notwendig zur Beschreibung der Thatsachen war, so bietet diese Wahl trotzdem Unbequemlichkeiten. Sie gestattet nicht, die Ergebnisse des Experiments unmittelbar anzugeben. Es ist praktisch unmöglich, die Einheit der Masse eines Gemisches von der mittleren Konzentration X in eine Cailletetsche Röhre einzuführen.

Das Volum der Röhre und die Bedingungen, unter denen sie gefüllt wird (Temperatur, Druck) sind willkürlich gewählt. Man wird daher in der Röhre eine bekannte Masse des Gemisches haben, aber nicht die Einheit der Masse. Die Kenntnis der spezifischen Volume kann deswegen nur rechnerisch gewonnen werden. Die Variablen, deren Werte das Experiment unmittelbar ergiebt, sind die Variablen T, P, S. Sie bieten unter anderem den grossen Vorzug, dass ihre Werte unabhängig

[1]) Siehe Duhem, Traité de mecanique chimique 1, 30. 35 u. 43.

von der beim Versuche angewandten Menge sind, und dass infolgedessen der den Zustand des Systems bezeichnende Punkt ohne weiteres in die Zeichnung eingetragen werden kann.

Dieses neue System von Variablen, welches Duhem[1]) die inversen Variablen nennt, definiert den Zustand eines Gemisches nicht eindeutig. Ein und dieselbe Gruppe von *TPS*-Werten entspricht mehreren Werten von V und infolgedessen auch mehreren Zuständen des Gemisches.

Die graphische Darstellung der Erscheinungen eines doppelten Gemisches im Raume der *TPS*-Koordinaten ist besonders einfach und klar. Sie ist daher am fruchbarsten an experimentellen Resultaten. Diese Darstellungsweise, welche wir Duhem verdanken, hat uns fortwährend als Führer in allen unseren Untersuchungen über die Verflüssigung von Gasgemischen gedient. Sie eignet sich ausgezeichnet zur fortlaufenden Kontrolle des Experiments, und die Folgerungen, welche Duhem analytisch abgeleitet hat, werden graphisch vollständig verifiziert.

Wir wollen nun die Gruppe Kohlensäure—Schwefeldioxyd untersuchen. Alles, was wir über diese Gruppe sagen werden, lässt sich für die Gruppe Kohlensäure—Chlormethyl wiederholen. Aus den Zahlentabellen am Ende dieser Abhandlung geht hervor, welche numerische Änderungen man bei dieser Übertragung machen muss[2]).

Es sei, um klare Vorstellungen zu haben, ein Gemisch von Kohlensäure und Schwefeldioxyd gegeben, deren mittlere Konzentration = 0·47103 ist. Wir führen eine beliebige Menge dieses Gemisches in eine Cailletetsche Röhre ein. Die Menge in dem gewählten Beispiele sei:

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2 = 0{\cdot}11867 \text{ g}.$$

Sie sei folgendermassen zusammengesetzt:

$$\text{Kohlensäure} \quad \mathfrak{M}_1 = 0{\cdot}06277,$$
$$\text{Schwefeldioxyd} \quad \mathfrak{M}_2 = 0{\cdot}05590.$$

Unterwerfen wir nun das Gemisch einer isothermen Kompression. Der elektromagnetische Rührer von Kuenen ermöglicht es uns, in jedem Augenblicke das Gleichgewicht herzustellen. Bei der konstanten Temperatur 46·2° hat man, solange der Druck geringer als 21·85 Atm. ist, im Kompressionsrohre ein homogenes Gemisch im Zustande des ungesättigten Dampfes, aber sobald der Druck diesen Wert erreicht, bemerkt man einen kleinen Flüssigkeitstropfen auf der Quecksilberoberfläche.

Seien OT und OP zwei Axen eines rechtwinkligen Koordinatensystems, so wird der Punkt, dessen Koordinaten $T = 46{\cdot}2$, $P = 21{\cdot}85$ sind, von Duhem der Taupunkt genannt (Fig. 3).

[1]) loc. cit. **1**, 33. [2]) Die Tabellen sind wegen ihres grossen Umfangs fortgelassen worden. [Bemerk. des Übersetzers.]



Wenn man mit der Kompression fortfährt, so nimmt das Gesamtvolum ab, und die Flüssigkeitsmenge wächst allmählich, aber im Gegensatze zu dem, was bei einer einzigen Flüssigkeit eintritt, nimmt der Druck ebenfalls allmählich zu: es giebt für das Gemisch keinen maximalen Druck des gesättigten Dampfes. Wir werden weiter unten (Kap. V) im einzelnen auf diese wichtige Erscheinung der Veränderlickeit des Drucks, und auf die Eigenschaften, welche er betreffs der doppelten Gemische voraussetzt, zurückkommen. Vorläufig mag es genügen, darauf hinzuweisen. Schliesslich kommt ein Moment, wo das ganze System flüssig geworden ist, mit Ausnahme einer kleinen Dampfblase am Ende der Röhre. Der wirkliche Druck, welcher gleich 59·6 Atm. ist, ist der Siededruck einer Flüssigkeit von der Konzentration $X = 0{\cdot}47103$ bei einer Temperatur von 46·2°.

Der Punkt mit den Koordinaten $T = 46{\cdot}2^\circ$ und $P = 59{\cdot}6$ wurde von Duhem der Siedepunkt des Gemisches genannt.

Es ist wichtig zu bemerken, dass vom Taupunkte bis zum Siedepunkte der Druck ganz beträchtlich zugenommen hat, nämlich von 21·85 Atmosphären auf 59·6.

Bei den Temperaturen 56·8, 70·4, 78·4 und 83° sind die Erscheinungen ganz analog. Man kann das ganze System immer in die flüssige Formart überführen, so dass nur eine ganz kleine Dampfblase im äussersten Ende der Röhre zurückbleibt.

Die diesen Temperaturen entsprechenden Tau- und Siedepunkte haben folgende Koordinaten:

Temperaturen	Drucke der Taupunkte	Drucke der Siedepunkte
56·8°	29·6	69
70·4	41	82·4
78·4	49·8	89·4
83	57·2	92

Diese Erscheinungen treten bis zu einer Temperatur von 86° ein. Bei dieser Temperatur benötigt der Taupunkt einen Druck von 63·4 Atm. Führt man die Kompression isotherm aus, so nimmt das Gesamtvolum ab, die Flüssigkeitsmenge wächst allmählich, und man hat ein in zwei Phasen getrenntes doppeltes Gemisch. Aber bei einem Drucke von 93 Atmosphären ist die Flüssigkeit noch weit davon entfernt, das Gesamtvolum der Röhre auszufüllen, und die kleinste Bewegung des Rührers genügte dann, um das doppelte Gemisch in ein homogenes System zu verwandeln. Hört die Bewegung auf, so erscheinen die beiden Phasen wieder, und das Niveau der Flüssigkeit sinkt wieder in der Röhre. Man kann also die beiden Phasen nach Belieben auftreten oder verschwinden

lassen. Bei gleicher Temperatur, gleichem Drucke und gleichem Volum nimmt das Gemisch mit gleicher Leichtigkeit den flüssigen oder den dampfförmigen Zustand an. Diese Eigenschaft charakterisiert das, was wir in Kapitel II als den kritischen Zustand eines Gemisches bezeichnet haben.

Die Temperatur von 86° ist die kritische Temperatur. Der Druck von 93 Atm. ist der kritische Druck. Das entsprechende Volum ist das kritische Volum. Der Koordinatenpunkt $T = 86°$, $P = 93$ ist der kritische Punkt.

Bei 88° tritt der Taupunkt bei einem Drucke von 68 Atm. ein. Setzt man die Kompression fort, so wächst die Flüssigkeitskeitsmenge zunächst, geht bei einem Drucke von 89·8 Atm. durch ein Maximum, nimmt dann wieder ab, und bei dem Drucke von 93·4 Atm. verschwindet die Flüssigkeit. Bei diesem zweiten Drucke hat man auch einen zweiten Taupunkt, es ist dies die Erscheinung der retrograden Kondensation. Diese Erscheinung wurde an dem betreffenden Gemische bei den Temperaturen 88°, 89·6° und 91·4° untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Werte der Koordinaten der Taupunkte und der entsprechenden maximalen Volume der Flüssigkeiten zusammengestellt.

Temperaturen	Drucke des ersten Taupunkts	des max. Flüss.-Vol.	des zweiten Taupunkts
88 °	68	89·8	93·4
89·6	71·8	88·5	93·2
91·4	76	88	92·2

Bei 92·8° verschwindet der Flüssigkeitstropfen, sobald er sich gebildet hat, wenn der Druck gleich 87 Atm. ist. Oberhalb der Temperatur 92·8° kann das System nicht mehr flüssig werden, es bleibt bei jedem Drucke ein homogenes Gas. Diese Temperatur von 92·8° ist die maximale Grenztemperatur, oberhalb welcher das Gemisch nicht mehr verflüssigt werden kann.

Der dem gleichzeitigen Erscheinen und Verschwinden des Flüssigkeitstropfens entsprechende Punkt hat die Koordinaten: $T = 92·8$, $P = 87$. Es ist der Punkt der maximalen Abscisse.

§ 2. Taulinie. Siedelinie. Grenzlinie. Grenzfläche. Umriss der Grenzfläche in der TOP-Ebene.

Verbindet man durch eine fortlaufende Linie alle in der *TOP*-Ebene erhaltenen Taupunkte, so erhält man diejenige Kurve, welche Duhem die Taulinie genannt hat. Diese Linie umfasst den Punkt, der dem gleichzeitigen Auftreten und Verschwinden des Flüssigkeits-

tropfens entspricht, und der zugleich auch der Punkt der maximalen Abscisse der Taulinie ist. In diesem Punkte hat die Taulinie eine zur Axe *OP* parallele Tangente (s. Fig. 3).

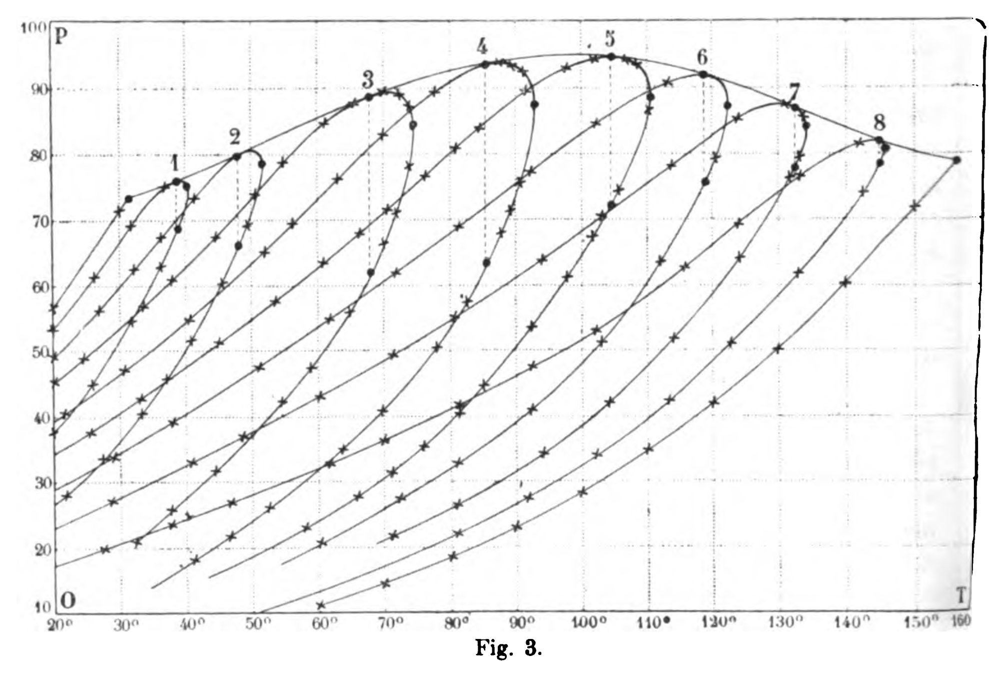


Fig. 3.

Dieser Punkt ist dem Experimente nicht immer leicht zugänglich, wir waren indessen im stande, ihn in einigen Fällen zu bestimmen. Konnte er nicht experimentell festgestellt werden, so haben wir ihn mittels einer graphischen Methode, die mit Hilfe aller früheren experimentellen Bestimmungen kontrolliert wurde, konstruieren können.

Wenn man die Bogensehnen der Taulinien, welche einer Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur entsprechen, parallel der Druckaxe legt, so liegen die Mittelpunkte dieser Sehnen auf einer geraden Linie. Man kann daher diese Gerade sehr leicht konstruieren und die Taulinie weiter hinaus graphisch extrapolieren, indem man eine Tangente zu *OP* zieht im Punkte, wo sie dieselbe berührt. Man wendet also die von Mathias in seinen Untersuchungen über den kritischen Punkt einer einzigen Flüssigkeit benutzte Methode an. Wir bemerken noch, dass der so hergestellte Bogen der Kurve sehr klein ist.

Ebenso erhält man durch Verbindung aller Siedepunkte die Siedelinie des Gemisches.

Die Taulinie und die Siedelinie ein und desselben Gemisches treffen

im kritischen Punkte zusammen, der ja gemäss der Definition sowohl der einen wie der anderen zukommt.

Kuenen war der erste, der behauptete, dass man die Tau- und Siedelinie verbinden müsste. Dieser Physiker glaubte, mittels der Formeln von Duhem zeigen zu können, dass diese beiden Linien sich im kritischen Punkte treffen müssten, aber der Beweis ist illusorisch. Duhem hat die Hypothese aufgestellt, dass die Tau- und Siedelinie zwei Teile einer einzigen analytischen Kurve seien, welche er die Grenzlinie des Gemisches von der mittleren Konzentration X genannt hat. Das heisst, dass der kritische Punkt kein ausgezeichneter Punkt der Grenzlinie ist.

Die in den Bereich der Temperaturen, welche der retrograden Kondensation entsprechen, herangezogenen experimentellen Bestimmungen haben die Hypothese von Duhem vollständig bestätigt.

Wir können diese Grenzlinien für die von uns untersuchten acht Gemische von Kohlensäure und Schwefeldioxyd konstruieren. Sei OS eine dritte Koordinatenaxe senkrecht zur Ebene TOP. Nehmen wir an, die Grenzlinien der verschiedenen Gemische seien in zur TOP-Ebene parallelen Ebenen gezeichnet, in Abständen von dieser Ebene, die gleich den mittleren Konzentrationen seien. Da die Konzentration sich kontinuierlich zwischen den Grenzen 0 und 1 ändern kann, so können wir uns eine unbegrenzte Zahl von Grenzlinien denken, die eine gewisse Fläche bilden (Fig. 3), von denen die experimentell bestimmten Grenzlinien Durchschnitte von zu TOP parallelen Ebenen sind.

Diese Fläche soll die Grenzfläche heissen.

Die Grenzfläche beginnt mit der Grenzlinie in der Ebene $S = X = 0$, d. h. in der Ebene TOP selbst. Sie entspricht der reinen Kohlensäure. Sie hört auf in der Ebene $S = X = 1$, entsprechend dem reinen Schwefeldioxyd.

Handelt es sich um eine einzige Flüssigkeit, so ist die Grenzlinie eine Doppellinie, da die Tau- und Siedelinien zusammenfallen. Wegen des maximalen Drucks des gesättigten Dampfes einer gegebenen Flüssigkeit hat der Siedepunkt denselben Druckwert wie der Taupunkt. Die Grenzlinie der Ebene $S = 0$ ist daher nichts anderes als die Kurve des gesättigten Dampfes der Kohlensäure. Diese Kurve ist aus den Arbeiten von Amagat[1]) übernommen worden.

Die Grenzlinie der Ebene $S = 1$ ist die Druckkurve des gesättigten Dampfes von Schwefeldioxyd. Sie ist einer Arbeit von Sajotchewski[2]) entnommen.

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) **29** (1893). [2]) Wied. Beibl. **3**, 743 (1879).



Die kritischen Punkte der verschiedenen Grenzlinien beschreiben eine Linie im Raume, deren Anfang in der Ebene *TOP* liegt, wo $S = 0$, der kritische Punkt der reinen Kohlensäure ist, und deren Ende der kritische Punkt von reinem Schwefeldioxyd in der Ebene $S = 1$ ist.

Diese Linie ist die kritische Linie im Raume *TPS*.

Die Grenzfläche kann daher als aus zwei Flächen gebildet betrachtet werden, einer ersten Fläche, die man die Taufläche nennen kann, und einer zweiten, der Siedefläche.

Diese beiden Flächen haben drei gemeinsame Linien:

1. Die Druckkurve des gesättigten Dampfes der Kohlensäure.
2. Die Druckkurve des gesättigten Dampfes des Schwefeldioxyds.
3. Die kritische Linie.

Die Druckkurve des gesättigten Dampfes der Kohlensäure ist eine Regelfläche der Grenzfläche in der Ebene $S = 0$, und die Druckkurve des gesättigten Dampfes von Schwefeldioxyd ist eine Regelfläche in der Ebene $S = 1$.

Der kritische Punkt einer Linie ist kein ausgezeichneter Punkt dieser Linie. In diesem Punkte haben die Taulinie und die Siedelinie dieselbe Tangente. Es folgt daraus, dass die kritische Linie nicht eine ausgezeichnete Linie der Grenzfläche ist. In jedem Punkte dieser Linie haben die Taufläche und die Siedefläche dieselbe Tangentialebene. Es ist wesentlich, die Richtung dieser Tangentialebene zu kennen.

Wir bemerken daher, dass die Grenzlinie sich in Wirklichkeit weiter auf die Ebene *TOP* fortsetzt. Wir betrachten die Zeichnung, die wir durch Vereinigung aller dieser Projektionen erhalten (Fig. 3). Durch jeden Punkt im Inneren dieser Zeichnung geht eine Taulinie und eine Siedelinie. Es seien T und P die Koordinaten eines Punktes. Wenn wir durch diesen Punkt eine Senkrechte auf der Ebene *TOP* errichten, so wird diese Senkrechte die Grenzlinie in zwei Punkten berühren, der eine zur Taufläche, der andere zur Siedefläche gehörig.

In anderen Worten: jedem Punkte der Taufläche entspricht ein Punkt der Siedefläche, der dieselbe orthogonale Projektion auf die Ebene *TOP* hat, woraus folgender Satz folgt:

Die Tau- und Siedefläche haben dieselbe scheinbare Kontur auf der Ebene *TOP*. Diese gemeinsame scheinbare Kontur ist die der Grenzfläche.

Die Projektion eines Punkts der kritischen Linie ist die Projektion eines Punkts der Taufläche und eines Punkts der Siedefläche, die auf der Grenzfläche in einen einzigen zusammenfallen. Die Senkrechte



der Projektion ist daher eine Tangente der Grenzfläche im erwähnten Punkte der kritischen Linie, und die Tangentialebene auf der Fläche ist in diesem Punkte senkrecht zur Ebene *TOP*. Wir ziehen daher folgenden Schluss:

In jedem Punkte der kritischen Linie sind die beiden Flächen, die Tau- und Siedefläche, tangent zu einem Cylinder, der diese Linie auf die Ebene *TOP* projiziert. Die Projektion der kritischen Linie ist die Spur dieses Cylinders auf der Ebene *TOP*.

Dagegen fallen für die Gruppen von Kohlensäure und Schwefeldioxyd, Kohlensäure und Methylchlorid die Projektionen der Punkte der Tau- und Siedelinie in nächster Nähe der kritischen Linie immer auf dieselbe Seite der Projektion dieser kritischen Linie. Dies kommt daher, dass die Projektion der kritischen Linie einen Teil der scheinbaren Kontur der Grenzfläche auf der Ebene *TOP* bildet[1]).

Die Fläche, welche die Eigenschaften eines Gasgemisches im Raume *TPS* darstellt, ist folglich vollständig bekannt.

Ihre scheinbare Kontur auf der *TOP*-Ebene setzt sich zusammen:

1. Aus der Kurve der Drucke des gesättigten Dampfes von reiner Kohlensäure.

2. Aus der Projektion der Kurve der Drucke des gesättigten Dampfes von reinem Schwefeldioxyd.

3. Aus der Projektion der kritischen Linie.

Diese Projektion der kritischen Linie auf die Ebene *TOP* ist die Umhüllung aller Projektionen der Grenzlinien auf dieselbe Ebene. Sie ist zu jeder Projektion in der Projektion des kritischen Punkts tangent.

§ 3. Allgemeine von J. Willard Gibbs vorgeschlagene Definition der kritischen Phase. Rechtfertigung der Bezeichnungen: kritischer Punkt, kritische Linie, Punkt der maximalen Abscisse.

Die im Vorhergehenden benutzten Bezeichnungen für die verschiedenen in Frage kommenden Punkte und Linien verdanken wir Duhem, im besonderen die Bezeichnungen für den Punkt, den wir den kritischen Punkt nennen, für den Punkt der maximalen Abscisse und für die sogenannte kritische Linie.

In seinen hervorragenden Schriften über die flüssigen Gemische hat van der Waals andere Bezeichnungen für die kritischen Punkte und für die kritische Linie benutzt. Dieser Gelehrte nennt den kritischen Punkt den Wendepunkt, die kritische Linie die Wendelinie und

[1]) Duhem, Traité de mécanique chimique **4**, 87 ff.

den Punkt der maximalen Abscisse den Punkt des kritischen Kontakts.

In einem dem internationalen physikalischen Kongresse zu Paris im Jahre 1900 vorgelegten Berichte, betitelt: *Les methodes de détermination des constantes critiques* hat Mathias die Bezeichnungsweise von van der Waals adoptiert, indem er am Ende seiner Erörterungen sagt:

„Es würde wünschenswert sein, dass man eine gleichmässige Terminologie im Falle von binären Gemischen für die Bezeichnung der extremen Temperaturen, des kritischen Raums, der Wendelinie u. s. w. annähme. Nachdem also die komplizierte Natur der bei den Gemischen auftretenden Erscheinungen allgemein anerkannt ist, könnte man dem widersprechenden Parallelismus, welcher thatsächlich zwischen den kritischen Konstanten der homogenen Körper und denen der Gemische existiert, ein Ende machen, indem man gewisse Tabellen von kritischen Konstanten annimmt.“

Für eine einzige Flüssigkeit ist der kritische Zustand durch zwei scharf bestimmte Eigenschaften charakterisiert:

1°. In diesem Zustande ist das spezifische Volum des Dampfes identisch mit dem der Flüssigkeit.

2°. Die kritische Temperatur ist eine maximale Grenze, oberhalb welcher das Fluidum bei keinem Drucke flüssig werden kann.

Die erste Eigenschaft liefert uns das Prinzip der genauesten Methode zur Bestimmung der kritischen Daten einer einzigen Flüssigkeit (Cailletet und Mathias). Man ist allgemein übereingekommen, sie als die beste Definition des kritischen Zustands anzusehen.

Was die doppelten Gemische betrifft, so existiert im allgemeinen eine Temperatur, bei welcher die beiden getrennten koëxistierenden Phasen, aus welchen die Gemische zusammengesetzt sind, verschwinden, um eine einzige homogene Phase zu bilden. Bei dieser Temperatur haben die beiden Phasen C und c nicht nur dieselbe Konzentration, sondern alle ihre physikalischen Eigenschaften werden identisch. Diese einzelne homogene Phase wurde von J. Willard Gibbs mit dem Namen kritische Phase bezeichnet, und die entsprechende Temperatur ist die kritische Temperatur.

Im übrigen führen wir den Passus an, in welchen J. Willard Gibbs[1]), ganz allgemein definiert, was er unter kritischer Phase versteht.

[1]) J. W. Gibbs, On the equilibrium of homogeneous substances, Trans. Acad. Science and Arts, Conn. **3**, 187—193 (1976). Übersetzt von H. Le Chatelier unter dem Titel: Équilibre des substances chimiques 120—130.

Der Versuch hat gezeigt, dass die Umwandlung zweier koëxistierenden Phasen einer und derselben Substanz, des öfteren, nach einer bestimmten Richtung hin, durch eine Endphase begrenzt ist, in welcher jeglicher Unterschied zwischen den koëxistierenden Phasen verschwindet.

Diese Phase ist die kritische genannt worden. Ähnliche Eigenschaften zeigen zweifellos auch Gemische, deren Zusammensetzung unabhängig vom Drucke und von der Temperatur variieren kann.

Im allgemeinen kann man eine kritische Phase diejenige nennen, in welcher jeglicher Unterschied zwischen den beiden koëxistierenden Phasen verschwindet.

Man findet Beispiele dieser Erscheinung in einer Abhandlung von Duclaux über die „Trennung von flüssigen Gemischen", welche J. W. Gibbs erst nach dem Drucke des obigen Citats bekannt geworden ist. In dieser Abhandlung hat Duclaux[1]) die doppelten Gemische, welche die folgenden drei unabhängigen Komponenten bilden, untersucht:

Amylalkohol, Alkohol, Wasser; Alkohol, Äther, Wasser; Essigsäure, Äther, Wasser.

Bei Gemischen von zwei Gasen ist die Temperatur, welche wir mit Duhem mit dem Namen kritische Temperatur bezeichnet haben, in Wirklichkeit die, bei welcher das spezifische Volum des Dampfes gleich dem spezifischen Volum der Flüssigkeit ist, ebenfalls die, bei welcher die beiden Phasen Flüssigkeit und Dampf zu einer einzigen homogenen Phase zusammenfliessen, schliesslich die, bei welcher sowohl die Konzentrationen als auch alle anderen physikalischen Eigenschaften identisch werden. In dem angeführten Beispiele ist diese Temperatur 86°. Diese Temperatur die kritische nennen heisst, mit ein und demselben Worte die Identität der physikalischen Eigenschaften auszusprechen, sowohl wenn es sich um eine einzelne Flüssigkeit, als auch, wenn es sich um ein Gemisch handelt, und der Definition von Andrews wie auch der allgemeinen von Willard Gibbs vorgeschlagenen Bezeichnungsweise zuzustimmen.

Was nun die Temperatur, welche wir die Grenztemperatur oder die Temperatur des Punkts der maximalen Abscisse nennen, betrifft, so scheint es uns, dass sie durchaus nicht zu dem Namen kritische Temperatur berechtigt ist. Sie hat wohl die Eigenschaft, die maximale Temperatur zu sein, oberhalb welcher das System nicht verflüssigt werden kann, aber bei dieser Temperatur ist die Kondensation weit davon entfernt, den Charakter einer kritischen Kondensation zu haben,

---

[1]) Journ. Phys. (1) 5, 13 (1876).

da die flüssige Phase nicht auftritt, ohne sofort zu verschwinden. Die Flüssigkeit, welche man in der Form eines einzelnen Tropfens erhält, hat ein spezifisches Volum, das von dem des Dampfes sehr verschieden ist. Die Konzentrationen des flüssigen Tropfens und des Dampfes sind sehr verschieden.

Die von van der Waals eingeführten Bezeichnungen Wendepunkt und Punkt des kritischen Kontakts kennzeichnen nicht die allgemeinen Eigenschaften der Materie. Sie dienen nur dazu, die mit Hilfe eines besonderen Koordinatensystems konstruierten geometrischen Eigenschaften der Fläche Ψ auszudrücken. Wenn man z. B. die Definition der Koordinaten X, welche die Konzentration bezeichnet, ändert, so wird man auch die Fläche Ψ ändern, und die Bezeichnung Wendepunkt und Punkt des kritischen Kontakts können nicht mehr beibehalten werden.

Mit den Bezeichnungen von Andrews, J. W. Gibbs und Duhem behalten die Termina kritische Temperatur und Temperatur des Punkts der maximalen Abscisse ihre Bedeutung bei in allen geometrischen Räumen, in denen man die Eigenschaften eines Gasgemisches darstellen will.

Da die von uns benutzte Bezeichnungsweise nunmehr gerechtfertigt scheint, kehren wir zur Grenzkurve zurück und untersuchen die Lage dieser Kurve in zwei interessanten Fällen:

1. In von den kritischen Bedingungen entfernten Gebieten.
2. In der Nähe der kritischen Bedingungen.

§ 4. Lage einer Grenzkurve in von den kritischen Bedingungen entfernten Gebieten.

Betrachten wir die Grenzkurve Nr. 4, Fig. 3, S. 284, die der mittleren Konzentration $X = 0{\cdot}47103$ entspricht.

Gehen wir z. B. bei der Temperatur von 46·2° auf dieser zu OP Parallelen aufwärts, so treffen wir zunächst auf die Taulinie im Punkte R, deren Ordinate gleich 21·85 Atmosphären ist, und dann im Punkte E auf die Siedelinie, deren Ordinate gleich 59·6 Atmosphären ist (Fig. 4).

Daher ist bei der Temperatur von 46·2°, solange der Druck zwischen 0 und 21·85 Atmosphären liegt, das Gemisch von der mittleren Konzentration X_4 im homogenen Dampfzustande.

Ist der Druck zwischen 21·85 und 59·6 Atmosphären, so ist das Gemisch von der mittleren Konzentration X_4 in zwei Phasen getrennt. Die flüssige Phase hat eine Konzentration S, die Dampfphase eine Kon-

zentration *s*. Wir werden im Kapitel V sehen, welche Werte von *S*, resp. *s* jedem einzelnen Werte der intermediären Drucke entsprechen.

Ist der Druck höher als 59·6 Atmosphären, so ist das Gemisch von der mittleren Konzentration X_4 im homogenen flüssigen Zustande.

Diese Thatsachen folgen unmittelbar aus den beiden folgenden von Duhem[1]) analytisch aufgestellten Sätzen:

1. Geht man auf einer zur *OP*-Axe Parallelen aufwärts, so überschreitet man die Taulinie eines Gemisches von der Konzentration *X*, man gelangt aus dem Gebiete der Ebene, wo das Gemisch nicht kondensiert werden kann, in das Gebiet der Ebene, wo dieses Gemisch sich entweder teilweise oder vollständig kondensiert.

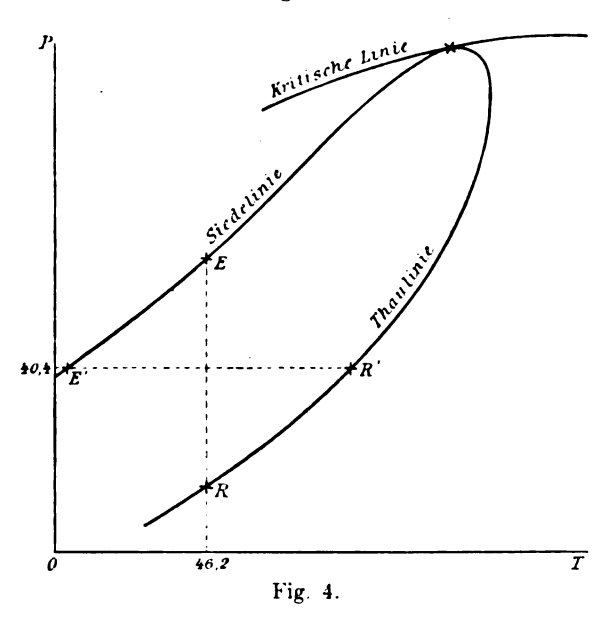


Fig. 4.

2. Geht man auf einer zur *OP*-Axe Parallelen aufwärts, so überschreitet man die Siedelinie eines Gemisches von der Konzentration *X*, man gelangt aus dem Gebiete der Ebene, wo das flüssige Gemisch verdampfen muss, in das Gebiet der Ebene, wo diese Flüssigkeit homogen bleibt.

Betrachten wir nun z. B. eine dem konstanten Drucke von 40·4 Atmosphären entsprechende Parallele zur *OT*-Axe. Diese Gerade schneidet die Siedelinie eines Gemisches von der mittleren Konzentration X_4 in einem Punkte E^1, entsprechend der Temperatur 21·8°, und

[1]) Traité élémentaire de mécanique chimique 4, 124.

die Taulinie in einem Punkte R^1, entsprechend der höheren Temperatur von 70°.

Daher ist unter einem konstanten Drucke von 40·4 Atmosphären das Gemisch der mittleren Konzentration X_4 bei einer Temperatur unterhalb 21·8° eine homogene Flüssigkeit. Bei Temperaturen zwischen 21,8 und 70° ist das Gemisch in zwei Phasen getrennt, eine flüssige und eine Dampfphase. Die flüssige Phase hat eine Konzentration S, die Dampfphase eine Konzentration s. Wir werden weiter unten, Kap. V. sehen, welche Werte von S, resp. s jedem Werte der zwischenliegenden Temperaturen entsprechen.

Bei Temperaturen oberhalb 70° ist das Gemisch im Zustande des homogenen Dampfes oder im Gaszustande.

Diese Thatsachen folgen wiederum aus den beiden vorhin angeführten Sätzen, welchen dieses neue ebenfalls von Duhem[1]) aufgestellte Theorem zugefügt werden muss:

Theorem. In den Teilen der Ebene *TOP*, welche von der Projektion der kritschen Linie entfernt sind, steigen die Taulinie und die Siedelinie eines Gemisches von einer gegebenen mittleren Konzentration beide von links nach rechts.

§ 5. Verlauf einer Grenzlinie in der Nähe der kritischen Bedingungen. Die retrograde Kondensation. Die retrograde Verdampfung.

Betrachten wir zunächst den Fall der Kompression eines Gemisches bei konstanter Temperatur. Bei dem in Frage kommenden Gemische sei die kritische Temperatur 86°, die Temperatur des Punktes der maximalen Abscisse 92·8°.

Steigen wir auf einer zur *OP*-Axe Parallelen zu einer Temperatur von 83°, also in die Nähe der kritischen Temperatur 86° auf, bleiben aber unterhalb dieser Temperatur, so sind die Eigenschaften des Gemisches analog denen, die wir in grösserer Entfernung von den kritischen Bedingungen gefunden haben. Eine einfache Betrachtung der Grenzlinie zeigt dies sofort.

Es sei nun die Temperatur 88°, also zwischen 86°, der kritischen Temperatur, und 92·8°, der Temperatur der maximalen Abscisse. Solange der Druck zwischen 0 und 68 Atmosphären bleibt, ist das Gemisch von der mittleren Konzentration X_4 im Zustande des homogenen Dampfes.

[1]) Traité élémentaire de mécanique chimique **4**, 126.

Ist der Druck zwischen 68 und 93·4 Atmosphären, so ist das Gemisch in zwei Phasen getrennt, eine flüssige und eine Dampfphase. Die flüssige Phase hat eine Konzentration S und die Dampfphase eine Konzentration s. Weiter unten, Kap. V, werden wir sehen, welche Werte von S, resp. s denjenigen der zwischenliegenden Drucke entsprechen.

Wenn der Druck höher als 93·4 Atmosphären steigt, ist das Gemisch im homogenen Gaszustande.

Daraus folgt, dass im Gebiete der intermediären Drucke die flüssige Phase im ersten Berührungspunkte der Parallelen OP mit der Taulinie von Null ausgeht, wächst, ein Maximum passiert und bis zum Nullpunkte abnimmt (retrograde Kondensation). Ein zweiter Berührungspunkt der Parallelen OP mit derselben Taulinie liegt ganz in der Nähe.

Von diesem Gesichtspunkte aus stellt eine Grenzlinie drei interessante Punkte in der Nähe der kritischen Bedingungen dar, erstens: den kritischen Punkt, zweitens: den Punkt der maximalen Abscisse, wo die Tangente zur Grenzlinie parallel zu OP ist, drittens: den höchsten Punkt, wo die Tangente zur Grenzlinie parallel zu OT ist.

Diese drei Punkte sind nicht immer in derselben Reihenfolge auf den verschiedenen Grenzlinien einer und derselben Gruppe von zwei Gasen angeordnet.

So ist in dem gewählten Beispiele auf der Grenzlinie Nr. 4 der Gruppe CO_2—SO_2 der höchste Punkt zwischen dem kritischen Punkte und dem Punkte der maximalen Abscisse gelegen. Dieser höchste Punkt gehört der Taulinie an. Dasselbe gilt für alle Grenzlinien, entsprechend der geringeren Konzentration $X = 0·47103$, ebenso für alle Grenzlinien, deren Konzentrationen grösser als 0·47103 sind, bis zu der Grenzlinie, welche der Konzentration 0·532 entspricht.

Diese letzte ist auf der Zeichnung der Grenzlinie nicht vermerkt. Das Gemisch von der mittleren Konzentration $X = 0·532$ ist nicht experimentell untersucht worden. Die Konzentration $X = 0·532$ wurde durch Interpolation bestimmt mit Hilfe einer Methode, die man im Kapitel V auseinander gesetzt finden wird.

Die kritische Temperatur dieses Gemisches ist 101°, der kritische Druck 94·4 Atmosphären. Der kritische Punkt hat die Koordinaten:

$$T = 101^\circ, \qquad P = 94·4.$$

Die Projektion der kritischen Linie auf die Ebene TOP hat in diesem Punkte eine zu OT parallele Tangente.

Auf der der Konzentration 0·532 entsprechenden Grenzlinie fällt der kritische Punkt mit dem Punkte der maximalen Ordinate zusammen.

Letzterer gehört in diesem speziellen Falle zu gleicher Zeit der Taulinie und der Siedelinie an.

Der Punkt der maximalen Ordinate und der der maximalen Abscisse können beide, wie man sofort sieht, der Taulinie angehören, sie können aber auch beide der Siedelinie angehören. Man findet z. B. diesen Fall bei der Untersuchung der Gruppe Methylchlorid—Schwefeldioxyd.

Wenn man eine Temperatur, die zwischen der kritischen Temperatur und der Temperatur des Punktes der maximalen Abscisse gelegen ist, in Betracht zieht, so trifft man auf der Grenzlinie Nr. 7 dieser Gruppe, einer der Konzentration $X_7 = 0{\cdot}9561$ entsprechenden Grenzlinie, indem man zuerst auf einer zu OP Parallelen aufsteigt, die Siedelinie im Punkte E_1 (Fig. 5).

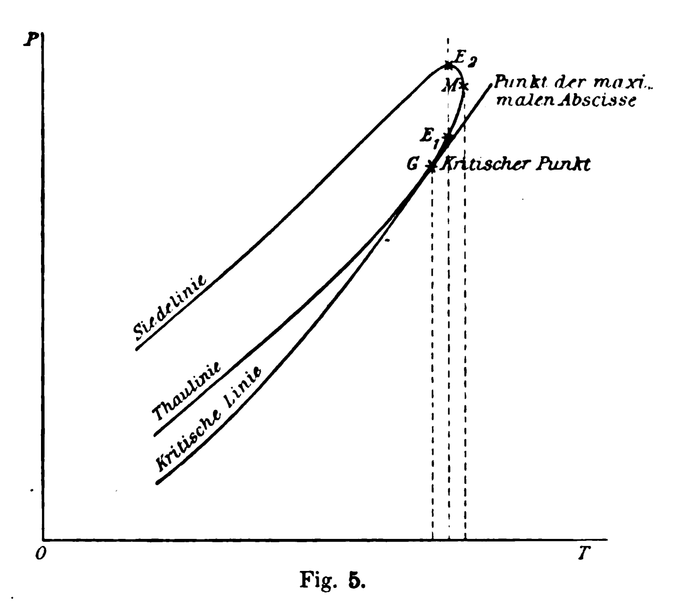


Fig. 5.

Es ist zunächst das ganze System im Zustand der homogenen Flüssigkeit; alsdann verdampft die Flüssigkeit teilweise, die Dampfmenge wächst, geht durch ein Maximum, nimmt wiederum ab, und das System geht in einem zweiten Schnittpunkte E_2 der Siedelinie wieder in den homogenen Flüssigkeitszustand über.

Dies ist die Erscheinung der retrograden Verdampfung bei konstanter Temperatur.

Unglücklicherweise ist die entsprechende Grenzlinie zu sehr abgeflacht, als dass man das Phänomen beobachten könnte.

Wenn man in der Umgebung der kritischen Bedingungen die Eigenschaften eines der isothermen Kompression unterworfenen Gasgemisches beobachtet, spielt der Punkt der maximalen Ordinate keine besondere Rolle; man findet hier für jedes Gemisch, was auch immer seine Konzentration sei, die Eigenschaften, welche wir soeben für das Gemisch der Konzentration X_4 angedeutet haben.

Anders verhält es sich, wenn man in der Umgebung der kritischen Bedingungen die Erwärmung eines Gemisches unter konstantem Drucke beobachtet.

Betrachten wir zunächst eine Grenzlinie entsprechend der geringeren Konzentration 0·532 (Fig. 3, S. 284 oder Fig. 1 S. 274), so liegt der Punkt der maximalen Ordinate rechts vom kritischen Punkte und gehört der Taulinie an.

Nehmen wir einen geringeren als den kritischen, aber einen von diesem nicht weit entfernten Druck, und bewegen wir uns bei konstantem Drucke auf einer zu OP Parallelen, so finden wir dieselben Eigenschaften, wie bei der Beobachtung der Erwärmung bei konstantem Drucke in einem Gebiete fern von den kritischen Bedingungen.

Es sei ein Druck zwischen dem kritischen und dem Drucke des Punktes der maximalen Ordinate gegeben, so trifft die zur Axe OP Parallele die Taulinie in zwei Punkten.

Bei unmittelbar unter dem Taupunkte liegenden Temperaturen ist das Gemisch im homogenen Dampfzustande.

Bei Temperaturen, die zwischen den Temperaturen der beiden Taupunkte gelegen sind, ist das Gemisch in zwei Phasen getrennt, Flüssigkeit und Dampf.

Bei Temperaturen, höher als der zweite Taupunkt, ist das Gemisch zunächst im Zustande des homogenen Dampfes, dann im homogenen Gaszustande.

Die retrograde Kondensation stellt sich in dem Intervalle zwischen den Temperaturen der beiden Taupunkte ein.

Betrachten wir nun eine Grenzlinie entsprechend der höheren Konzentration 0·532, so liegt der Punkt der maximalen Ordinate links vom kritischen Punkt und gehört der Siedelinie an.

Bei niedrigeren Drucken als dem kritischen Drucke wird die Erwärmung unter konstantem Drucke dieselben Erscheinungen wie im vorhergehenden Falle hervorrufen.

Ziehen wir einen zwischen dem kritischen und dem Drucke der maximalen Ordinate gelegenen Druck in Betracht, so schneidet die zur OT-Axe Parallele die Siedelinie in zwei Punkten.

Bei niedrigeren Temperaturen als der des ersten Siedepunktes ist das Gemisch eine homogene Flüssigkeit.

Bei Temperaturen, die zwischen den beiden Siedepunkten liegen, ist das Gemisch in zwei Phasen getrennt, Flüssigkeit und Dampf.

Bei der Temperatur des zweiten Siedepunktes ist das Gemisch eine homogene Flüssigkeit und bei Temperaturen, höher als diese zweite, ein homogenes Gas.

Folglich hat man bei genügend tiefen Temperaturen ein homogenes Flüssigkeitsgemisch.

Erhöht man die Temperatur allmählich, so erhält man bei einem gewissen Werte dieser letzteren ein Dampfbläschen; indem die Temperatur nun steigt, wächst die Dampfphase zuerst, geht durch ein Maximum, nimmt ab und verschwindet wieder bei einer viel höheren Temperatur. Dies ist das Phänomen der retrograden Verdampfung bei konstantem Drucke.

Unter den untersuchten Gruppen hat man dieses Phänomen im Falle, wo die Grenzlinien fähig sind, die Erscheinung hervorzurufen, noch nicht beobachten können. Der kritische Druck und der Druck des Punktes der maximalen Ordinate sind zu nahe bei einander gelegen (ungefähr $^3/_{10}$ Atm.), als dass man hoffen könnte, zwischen den beiden einen Druck aufrecht zu erhalten, welcher konstant genannt werden kann, besonders wenn man die ausserordentliche Schwierigkeit, welche eine Erwärmung unter konstantem Drucke darbietet, in Betracht zieht.

Das Intervall der Temperatur, in welchem die retrograde Verdampfung auftritt, ist ungefähr 2°.

Alle diese Eigenschaften der binären Gasgemische in der Umgebung der kritischen Bedingungen sind von Duhem[1]) analytisch abgeleitet worden.

IV. Die Isothermen eines Gemisches. Quantitative Untersuchung der retrograden Kondensation.

§ 1. Die Isothermen eines Gemisches. Die Knickpunkte. Abwesenheit eines Knickes am kritischen Punkte.

Um die Grenzfläche zu konstruieren, haben wir zwei Punkte ein und derselben Isotherme betrachtet: den Taupunkt und den Siedepunkt. Es ist interessant, zu wissen, wie die Isothermen eines Gemisches sich in ihrem ganzen Verlaufe verhalten. Diese Isothermen haben im all-

[1]) Traité élémentaire de mécanique chimique **4**, 27 ff.



gemeinen verschiedene Eigenschaften, die Isothermen ungemischter Flüssigkeiten zeigen. Betrachten wir z. B. das Gemisch Nr. 3 der Gruppe Kohlensäuregas—Schwefeldioxyd.

Die mittlere Konzentration dieses Gemisches ist $X_3 = 0{\cdot}33238$. Die kritische Temperatur 86°, die Temperatur des Punktes der maximalen Abscisse 74·4°.

Nehmen wir eine Isotherme bei einer niedrigeren Temperatur als der kritischen, nämlich die Isotherme 44·5° (Fig. 6). Für sehr kleine Druckwerte ist das spezifische Volum sehr gross, vermehrt sich der Druck, so nimmt das spezifische Volum ab. Wenn wir zwei rechtwinklige Koordinatenaxen nehmen, von denen die Abscissenaxe die der Volume und die Koordinatenaxe die der Drucke ist, so erhalten wir eine kontinuierliche, zur OV-Axe asymptotisch verlaufende, von rechts nach links fortwährend aufsteigende Kurve. Diese kontinuierliche Kurve ist die Isotherme des homogenen Dampfes.

Im Momente, in dem der Druck den Wert 31·2 Atmosphären erreicht, tritt ein Flüssigkeitstropfen in der Röhre auf. Wir haben jetzt ein in zwei Phasen getrenntes doppeltes Gemisch, Flüssigkeit und Dampf. Um das Volum dieses doppelten Gemisches zu vermindern, ist es immer notwendig, den Druck zu vermehren: der Teil der Isotherme, welchen man unter diesen Bedingungen erhält, bezieht sich auf die heterogenen Zustände. Da Clausius die Isotherme der heterogenen Zustände im Falle einer einzigen Flüssigkeit „praktische Isotherme“ genannt hat, wollen wir diese Bezeichnungsweise auch im Falle der Gemische beibehalten.

Die praktische Isotherme eines Gemisches steigt immer von rechts nach links, aber diese „praktische Isotherme“ fällt nicht mit dem, dem homogenen Dampfzustande entsprechenden Teil der Isotherme zusammen. Im Augenblicke, in welchem der Flüssigkeitstropfen auftritt, d. h. im Taupunkte, kann man eine Ablenkung in der Richtung der Isotherme in der Ebene PV beobachten.

Dieser Knick ist durch eine plötzliche Änderung des Winkelkoëffizienten der Tangente angedeutet.

Im Taupunkte macht die Tangente zu der auf die Zustände des homogenen Dampfes bezogenen Isotherme einen Winkel R (siehe Fig. 6) mit der Tangente zur praktischen Isotherme. Der Winkelkoëffizient der Tangente zur Kurve des homogenen Dampfes ist viel kleiner als der Winkelkoëffizient der Tangente zur praktischen Isotherme. Diese beiden Winkelkoëffizienten sind übrigens negativ.

Mit anderen Worten: im Taupunkte sinkt die „praktische Iso-

therme“ weniger schnell von links nach rechts als die auf den homogenen Dampf bezogene Isotherme.

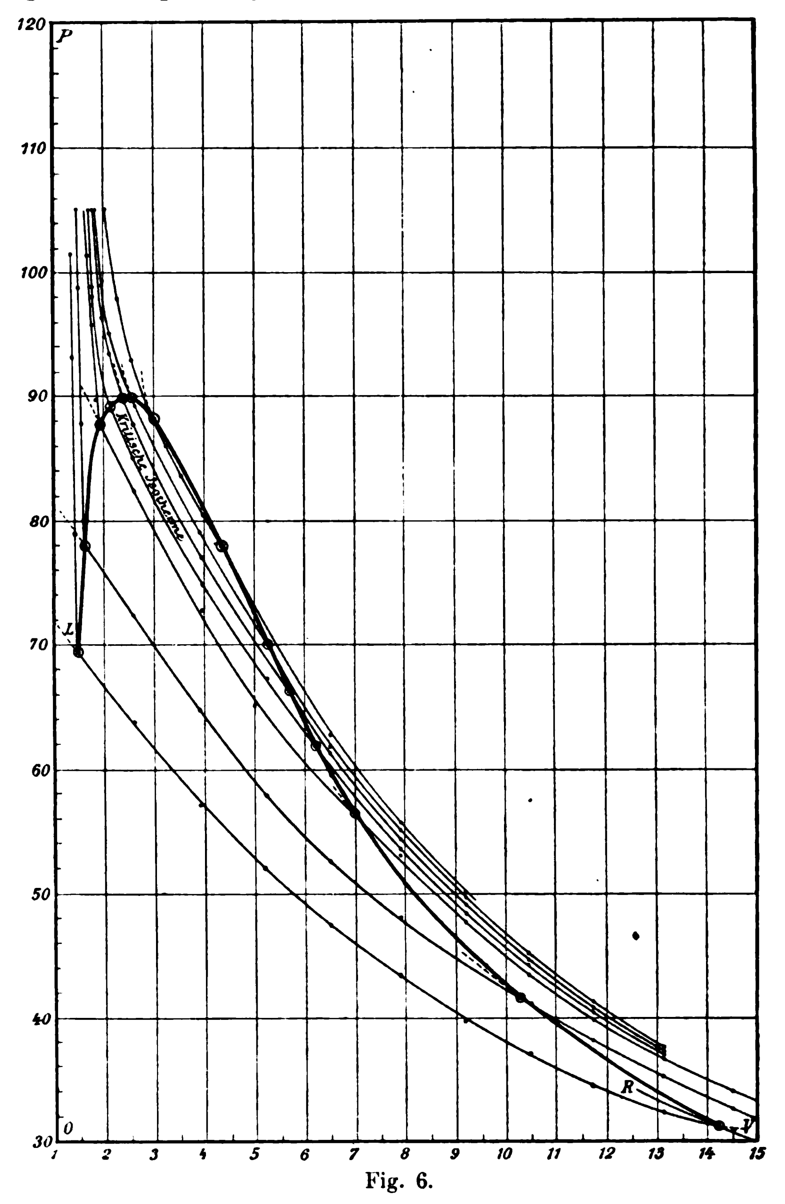


Fig. 6.

Indem wir vom Taupunkte ausgehen, bildet die praktische Isotherme eine Kurve, die sich bis zu dem Momente, in dem das spezifische Volum den Wert 1·4549 ccm und der Druck den Wert 96·5 At-

mosphären erreicht, forterstreckt. Der entsprechende Punkt ist der Siedepunkt.

Von diesem Momente an geht das System in eine homogene Flüssigkeit über. Die auf die homogene Flüssigkeit bezogene Isotherme steigt sehr rasch von rechts nach links asymptotisch zur *OP*-Axe. Sie fällt aber nicht mit der praktischen Isotherme zusammen, und im Siedepunkte bemerkt man von neuem eine plötzliche Änderung des Winkelkoëffizienten der Tangente.

Im Siedepunkte bilden die Tangente zur praktischen Isotherme und die Tangente der auf die homogene Flüssigkeit bezogenen Isotherme einen gewissen Winkel *L*. Der Winkelkoëffizient der Tangente zur auf die homogene Flüssigkeit bezogenen Isotherme ist kleiner als der Winkelkoëffizient der Tangente zur praktischen Isotherme. Diese beiden Winkel koëffizienten sind übrigens negativ.

Im Siedepunkte fällt die praktische Isotherme weniger rasch von links nach rechts ab, als die auf die homogene Flüssigkeit bezogene Isotherme.

Dies trifft immer in derselben Weise ein, solange die Temperatur der betrachteten Isotherme niedriger als die kritische Temperatur ist.

Für die kritische Isotherme, welche bei 68° liegt, stellt sich die Diskontinuität des Übergangs vom homogenen Dampfzustande in den Zustand des doppelten Gemisches graphisch immer durch eine plötzliche Änderung des Winkelkoëffizienten im Taupunkte dar. Die Tangente der praktischen Isotherme bildet einen gewissen Winkel *R* mit der Tangente der auf den homogenen Dampf bezogenen Isotherme; umsomehr, da für die Isothermen, welche niedriger sind als die kritische, die praktische Isotherme im Taupunkte weniger rasch von links nach rechts abfällt als die auf den homogenen Dampf bezogene Isotherme. Im Siedepunkte der kritischen Isotherme, d. h. im kritischen Punkte, hat die Isotherme der homogenen Zustände für die Volume, die geringer als das kritische Volum sind, in diesem Punkte dieselbe Tangente wie die praktische Isotherme. Diese letztere verläuft kontinuierlich von dortan bis zur Sättigungskurve.

Infolgedessen ist im kritischen Punkte die Kompressibilität eines heterogenen Gemisches von gesättigtem Dampfe und Flüssigkeit dieselbe, wie die Kompressibilität eines homogenen Gemisches. Die beiden Phasen *C* und *c*, welche das doppelte Gemisch bilden, haben nicht nur dasselbe spezifische Volum und dieselbe Konzentration, sondern auch dieselbe Kompressibilität. Die Identität dieser dritten Eigenschaft ist einer der wichtigsten Gründe, den man für die Berechtigung des von



Willard Gibbs und Duhem dem betrachteten Punkte gegebenen Namen: der kritische Punkt, anführen kann, da diese Kontinuität zwischen den homogenen und den heterogenen Zuständen nur in diesem Punkte auftritt.

Nehmen wir eine Isotherme in der Gegend der kritischen Isotherme aber eine auf eine höhere Temperatur bezogene an, so werden wir uns in der Gegend der retrograden Kondensationen befinden.

Nehmen wir die Isotherme entsprechend der Temperatur von 70°. Diese Isotherme schneidet die Sättigungskurve in zwei Punkten, welche Taupunkte sind.

Die Koordinaten des ersten Taupunkts sind:

$$V = 5{\cdot}7387,$$
$$P = 66{\cdot}2.$$

Die Diskontinuität stellt sich immer durch das Vorhandensein eines Knickpunkts dar; und in diesem Punkte fällt die praktische Isotherme immer weniger schnell von links nach rechts als die auf den homogenen Dampf bezogene Isotherme.

Die Koordinaten des zweiten Taupunkts sind:

$$V = 2{\cdot}3775 \text{ ccm},$$
$$P = 89{\cdot}3.$$

Der Knickpunkt, welcher auf der kritischen Isotherme verschwunden war, erscheint nun wieder, wie bei den Isothermen, die unterhalb der kritischen Isotherme sind, aber man beobachtet, im Verhältnisse zu diesem letzteren, einen wesentlichen Unterschied.

Bei den Isothermen der retrograden Kondensation neigt sich die praktische Isotherme im zweiten Taupunkte schneller von links nach rechts als die Isotherme, bezogen auf den homogenen Gaszustand. Der Winkel der beiden Tangenten wechselt das Zeichen, indem er auf der kritischen Isotherme durch den Wert 0 geht.

Dieser Zeichenwechsel der Differenz der beiden Winkelkoëffizienten zeigt, indem er den kritischen Punkt durchschreitet, dass er in diesem Punkte gleich 0 wird. Man könnte sich denken, dass die beiden Tangenten im kritischen Punkte nicht übereinstimmen, und dass der Winkel einfach kleiner war als die Versuchsfehler. Der Zeichenwechsel, welchen wir eben konstatiert haben, nimmt aber dem Einwurfe seinen ganzen Wert.

Ferner wenn man eine Isotherme der retrograden Kondensation, entfernt von der kritischen Isotherme betrachtet, z. B. eine Isotherme, die der Temperatur von 72° entspricht, so giebt es immer einen Knickpunkt in Beziehung auf den ersten Taupunkt. Der Knickpunkt des



zweiten Taupunkts ist deutlicher als auf der vorhergehenden Isotherme von 70°. Schliesslich sind für die Isotherme von 74° beide Knickpunkte noch vorhanden, aber im zweiten Knickpunkte ist der Winkel wiederum kleiner geworden als auf der Isotherme von 72°. Dieser Winkel ist von neuem gleich 0 auf der Isotherme von 71·4°, entsprechend der Temperatur des Punkts der maximalen Abscisse.

Der im zweiten Taupunkte beobachtete Winkel geht also auf der kritischen Isotherme von Null aus, wächst auf den höheren Isothermen, geht durch ein Maximum, nimmt dann ab, um von neuem auf der auf die Grenztemperatur bezogenen Isotherme gleich Null zu werden, welche Isotherme eine in ihrer ganzen Ausdehnung kontinuierliche Kurve ist und einem einzigen Zustande entspricht, nämlich dem des homogenen Gases.

Es ist interessant, das Zusammenfallen der beiden Tangenten im kritischen Punkte und die Lage eben dieser selben Tangenten im zweiten Taupunkte festzustellen.

Nach der Meinung gewisser Autoren, darunter Mathias und Hartman, haben die Isothermen der Gemische auch im kritischen Punkte einen Knickpunkt. Auf dem Bogen der Taulinie, vom kritischen Punkte an bis zum Punkte der maximalen Abscisse, erteilt Hartman dem Winkel des Knickpunkts dasselbe Zeichen, wie einem Punkte der Siedelinie.

Diese Anordnung, in Beziehung auf die drei Teile einer und derselben Isotherme, konnte bis jetzt nur durch theoretische Überlegungen festgestellt werden, da unseres Wissens die Frage jetzt zum erstenmal experimental zu lösen versucht worden ist.

Verschaffelt[1]) hat Beobachtungen über Gemische von Kohlensäuregas und Wasserstoff veröffentlicht. Aber diese Beobachtungen lösen die Frage betreffs der relativen Anordnungen der drei Teile ein und derselben Isotherme nicht.

Diese Thatsachen lassen sich durch folgende Erwägungen genauer darstellen. Wir nehmen einen Punkt auf dem Teile der Sättigungskurve, welcher der Siedelinie angehört. Dieser Punkte liegt vom kritischen entfernt. Wir bilden in diesem Punkt die Differenz zwischen dem Winkelkoëffizienten der Tangente zur praktischen Isotherme und dem Winkelkoëffizienten der Tangente zur Isotherme der homogenen Zustände. Die Differenz ist positiv. Wenn dieser bewegliche Punkt sich auf der Linie in der Richtung nach dem kritischen Punkte zu verschiebt,

[1]) Academie de Sciences d'Amsterdam 1898.



so nimmt diese immer positive Differenz andauernd ab. Im kritischen Punkte wird sie Null und wechselt dort das Zeichen. Von diesem Punkte an wird die negativ gewordene Differenz zuerst kleiner, geht durch ein Minimum, wächst dann von neuem, um bei dem Punkte, wo die entsprechende Isotherme zur Taulinie tangent ist (Punkt der maximalen Abscisse), den Wert Null anzunehmen. In diesem Punkte wird die Differenz wieder positiv, sie nimmt dauernd zu, solange der bewegliche Punkt der Taulinie entlang hinabgleitet.

So verhalten sich die experimentell gefundenen Thatsachen; sie stimmen vollkommen überein mit den Hypothesen und Schlussfolgerungen von Duhem[1]).

Duhem stellt die folgenden Sätze in Bezug auf die praktische und die theoretische Isotherme auf:

1. „Zwischen dem gemeinsamen Ausgangspunkte und dem gemeinsamen Endpunkte auf der Grenzlinie können die theoretische und die praktische Isotherme, welche sich auf eine und dieselbe mittlere Konzentration **X** und auf eine und dieselbe Temperatur T beziehen, eine Anzahl von Punkten gemein haben; diese Zahl ist ungerade, wenn die Temperatur T niedriger als die kritische Temperatur ist. Sie ist gerade oder Null, wenn die Temperatur T zwischen der kritischen Temperatur und der Temperatur des Punktes der maximalen Abscisse liegt."

2. „Die theoretische und die praktische Isotherme, welche sich auf die kritische Temperatur des Gemisches von der Konzentration **X** beziehen, berühren sich im kritischen Punkte."

Hartman hat bestritten, dass dem so sei. In einer Mitteilung an die „Société des sciences physiques et naturelles" von Bordeaux hat Duhem[2]) einen Beweis von dem Zusammentreffen der beiden Tangenten im kritischen Punkte gegeben. Hartman[3]) hat dazu bemerkt, dass diese Beweisführung illusorisch sei. Die Unvollkommenheit des Beweises war Duhem nicht entgangen, denn derselbe hatte diese Beweisführung in seinem „Traité élémentaire de mécanique chimique"[4]) vor der Veröffentlichung der Mitteilung von Hartman unterdrückt. In

[1]) Traité élémentaire de mécanique chimique **4**, 144—156.

[2]) Procès-verbaux des séances de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux 1899.

[3]) On the phenomena of condensation in mixtures in the neighbourhood of the critical state 26. Mai 1900.

[4]) Traité élémentaire de mécanique chimique **4**, 149 (1899).

diesem Werke ist das Zusammenfallen der Tangenten im kritischen Punkte als Folgerung der Hypothesen dargestellt, welche durch unsere Experimente gestützt werden.

§ 2. **Die retrograde Kondensation.**

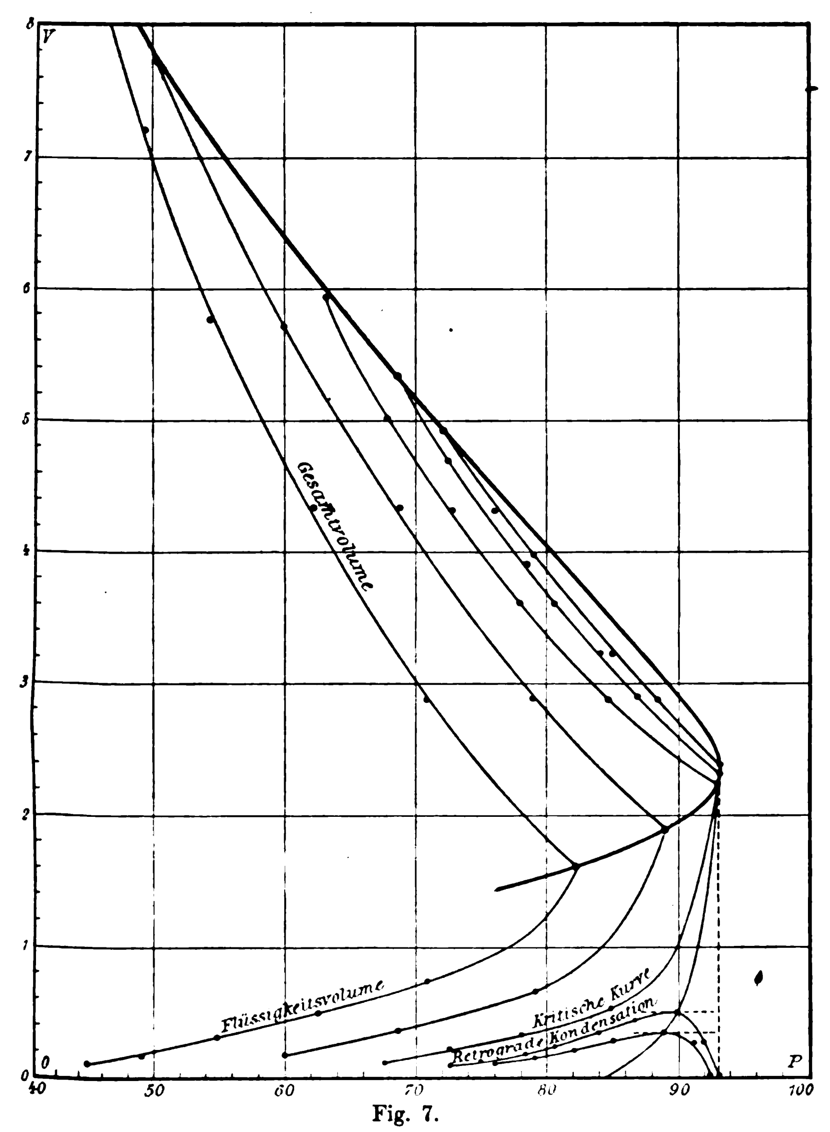


Fig. 7.

Die Werte von V, welche bei der Konstruktion der Isotherme vorkommen, sind die Werte des spezifischen Volums des ganzen Systems,

sowohl im homogenen wie im heterogenen Zustande. Zur Feststellung eines jeden Punktes der Isotherme haben wir jedesmal das gesamte Volum und das Volum der Flüssigkeit beobachtet; wir können daher die Kurven, welche das Gesetz der Kondensation eines Gemisches bei konstanter Temperatur veranschaulichen, konstruieren (Fig. 7).

Wenn die Temperatur niedriger ist als die kritische, so ist die Kondensation normal; die flüssige Phase, mit Null beginnend, wächst allmählich, bis das gesamte Gemisch flüssig geworden ist. Die Kurven, welche die Änderung des flüssigen Volums mit dem Drucke darstellen, bieten nichts Besonderes. Wie aus Kapitel VI hervorgeht, bietet deren Regelmässigkeit vom Standpunkte der Kontrolle aus ein besonderes Interesse. Man wird übrigens aus Kapitel V die Nützlichkeit der Beobachtung des flüssigen Volums, in jedem Punkte der Isothermen, ersehen.

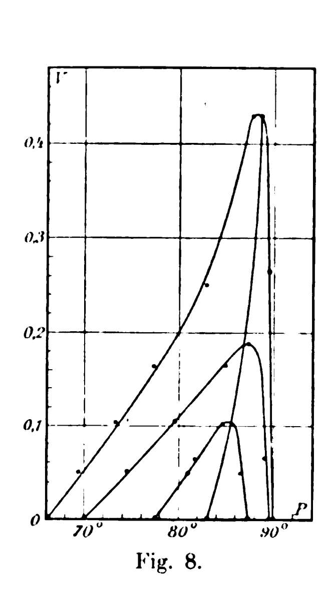


Fig. 8.

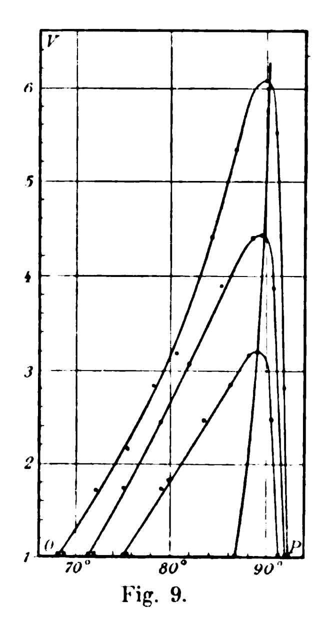


Fig. 9.

Unsere Arbeit enthält die quantitative Untersuchung des Phänomens der retrograden Kondensation für die beiden Gruppen Kohlensäuregas und Schwefeldioxyd, und Kohlensäuregas und Methylchlorid und für jedes Gemisch, dessen Grenzlinie wir konstruiert haben.

In dieser retrograden Kondensation bleiben die flüssigen Volume verhältnismässig klein; man kann von diesem Phänomen eine viel bessere Anschauung geben, wenn man es graphisch darstellt (s. Fig. 8 und 9).

Wir teilen den Verlauf dieses Phänomens in den beiden günstigsten von uns beobachteten Fällen mit, nämlich bei den Grenzlinien Nr. 3 und 4 der Gruppe Kohlensäuregas und Schwefeldioxyd.

Wir nehmen zwei rechtwinklige Koordinatenaxen. Auf der Abscissenaxe tragen wir die Drucke auf, auf der Ordinatenaxe die Flüssigkeitsvolume.

Die Zahlen, welche die Flüssigkeitsvolume darstellen, sind auf die Einheit der Masse des Gemisches bezogen und in Kubikzentimetern ausgedrückt.

Grenzlinie Nr. 3. Kritische Temperatur 68° (Fig. 8).

Retrograde Kondensation.

Temperatur 70°		Temperatur 72°		Temperatur 74°	
Drucke in Atm.	Volume in ccm	Drucke in Atm.	Volume in ccm	Drucke in Atm.	Volume in ccm
60	erster Taupunkt	70·0	erster Taupunkt	78·0	erster Taupunkt
69·4	0·066	74·5	0·066	80·6	0·066
73·2	0·103	79·3	0·099	83·5	0·099
77·0	0·164	84·8	0·164	86·0	0·050
83·4	0·250	87·8	0·184	88·0	zweiter Taupunkt
87·8	0·428	89·6	0·103		
89·6	0·263	89·8	zweiter Taupunkt		
90·0	zweiter Taupunkt				

Grenzlinie Nr. 4. Kritische Temperatur 86° (Fig. 9).

Retrograde Kondensation.

Temperatur 88°		Temperatur 89·6°		Temperatur 91·4°	
Drucke in Atm.	Volume in ccm	Drucke in Atm.	Volume in ccm	Drucke in Atm.	Volume in ccm
68·4	erster Taupunkt	72·0	erster Taupunkt	75·5	erster Taupunkt
70·5	0·072	73·2	0·072	79·8	0·080
75·2	0·115	76·0	0·108	82·4	0·144
78·0	0·181	79·0	0·144	86·0	0·181
80·8	0·217	82·0	0·202	88·0	0·217
84·2	0·340	85·0	0·289	90·8	0·144
86·6	0·434	88·6	0·340	91·2	zweiter Taupunkt
90·0	0·506	91·0	0·289		
91·0	0·450	93·2	zweiter Taupunkt		
92·0	0·181				
93·4	zweiter Taupunkt				

Man sieht aus diesen Tabellen und aus den sie begleitenden Zeichnungen, dass das maximale Volum der Flüssigkeit sich in dem Masse vermindert, wie die Entfernung von der kritischen Temperatur wächst. Man muss also in der unmittelbaren Nähe dieser Temperatur operieren, wenn man die retrograde Kondensation unter den günstigsten Umständen beobachten will.

Unglücklicherweise treten bei diesen in der unmittelbaren Nähe der kritischen gelegenen Temperaturen wieder Nebel und unscharfe Menisken in der Röhre auf, welche das Ablesen der Flüssigkeitsvolume fast unmöglich machen. Die Erscheinung der retrograden Kondensation ist zweifellos vorhanden; sie ist aber ungenau, und man kann nur einen qualitativen Nachweis liefern. Um dieses Phänomen unter den günstigsten Umständen beobachten zu können, muss man sich ungefähr zwei Grade von der kritischen Temperatur entfernen.

Solange das Flüssigkeitsvolum wächst, bietet die Ablesung keine besondere Schwierigkeit. Die Zunahme des Drucks ist, wie die Tabellen und die Zeichnungen zeigen, für jede Änderung des Volums bemerkbar. Dieses gilt nicht mehr für die abnehmenden Volume (retrograde Kondensation). Bei der geringsten Druckänderung nehmen die Volume sehr schnell ab. Es ist kaum möglich, zwischen dem maximalen Flüssigkeitsvolum und dem Volum Null zwei oder drei Punkte richtig festzustellen. Ausserdem braucht man eine grosse Übung im Ablesen, ein sehr genaues Manometer und eine geschickte Hilfe.

Dieser Abfall der Volume ist um so schneller, je näher die Temperatur an der kritischen liegt, und dies ist nicht erstaunlich, wenn man die Natur der kritischen Kondensation in Betracht zieht. Hier verschwindet in der That das Flüssigkeitsvolum bei einem bestimmten Druckwerte plötzlich vollständig.

Es geht ohne Änderung des Drucks von seinem Maximum nach Null, mit anderen Worten, es folgt ganz genau einer zur OV-Axe parallelen Geraden.

In dem Masse, wie man sich von der kritischen Temperatur entfernt, verlangsamt sich die Abnahme des Volums, die Isothermen runden sich ab, zeigen also durch ihre kontinuierliche Veränderung eine kontinuierliche Modifikation der Erscheinung an. Die Isotherme der retrograden Kondensation reduziert sich bei der Temperatur des Punkts der maximalen Abscisse auf einen Punkt.

Wenn man für ein und dasselbe Gemisch von der mittleren Konzentration **X** die retrograde Kondensation bei verschiedenen Temperaturen untersucht, so beschreibt der Punkt, welcher das maximale Volum für jede Isotherme darstellt, einen gewissen geometrischen Ort, von dem die beiden Extremitäten sind: der eine der kritische Punkt, der andere, der der maximalen Temperatur entsprechende Punkt. Wir haben diesen Ort in der Zeichnung, welche eine Veranschaulichung der retrograden Kondensation giebt, eingetragen (Fig. 8 und 9). In den beiden gewählten Beispielen sieht man, dass die Änderung der Lage dieses

Punkts für die verschiedenen Grenzlinien einem und demselben Gesetze unterworfen ist.

Wenn man eine grosse Anzahl von Fällen der retrograden Kondensation beobachtet hat, so läuft man keine Gefahr, die Natur der beobachteten Kondensation selbst während der Periode der wachsenden Volume misszuverstehen. Die Flüssigkeit hat nicht mehr dasselbe Aussehen, wie bei den Temperaturen der normalen Kondensation. Dadurch wird der Beobachter so zu sagen verhindert, sich eine retrograde Kondensation selbst vorzutäuschen.

In der That ist die Flüssigkeit in all den Fällen, in denen wir sie beobachtet haben, von einer grossen Beweglichkeit, und diese Eigentümlichkeit ist besonders bemerkbar bei den Gemischen von Kohlensäuregas und Schwefeldioxyd. Diese Gemische geben bei Temperaturen, die niedriger als die kritischen sind, ein Flüssigkeitsgemisch, welches den Eindruck einer öligen Masse macht. Man kann sich von diesem Zustande überzeugen mittels eines kleinen Kuenenschen Rührers, welcher deutlich eine gewisse innere Reibung anzeigt, und welcher nur mit Mühe in die Flüssigkeit einzudringen scheint.

Diese innere Reibung nimmt, wie ganz allgemein der Fall ist, mit steigender Temperatur ab. Aber bis zum kritischen Punkte selbst ist die Flüssigkeit weit entfernt, die Beweglichkeit anzunehmen, welche sie in der Gegend der retrograden Kondensation besitzt.

Eine zweite noch charakteristischere Eigentümlichkeit der retrograden Kondensation ist die Gestalt des kapillaren Meniskus, der sich in der Flüssigkeit bildet. In den Gebieten der normalen Kondensation ist dieser Meniskus immer sehr deutlich.

In den Gebieten der retrograden Kondensation andererseits besteht kaum ein Meniskus während der Periode der wachsenden Volume. Wenn das Volum sein Maximum erreicht hat, ist die freie Oberfläche der Flüssigkeit eben und bleibt eben während der retrograden Kondensation.

Wir haben oben bemerkt, dass das maximale Volum einer Flüssigkeit, welches wir bei der retrograden Kondensation erhalten, immer klein war im Vergleiche zum spezifischen Volum des ganzen Systems. Die folgenden Zahlen geben uns eine Anschauung von diesen Verhältnissen in den beiden von uns als Beispiele angeführten Fällen, S. 308.

Bei allen anderen Grenzlinien ist das Verhältnis des maximalen Volums zum Gesamtvolum immer von derselben Grössenordnung, ob es sich um die Gruppe Kohlensäuregas und Schwefeldioxyd oder um die Gruppe Kohlensäuregas und Methylchlorid handelt. Aus den

Zahlentabellen[1]) am Ende dieser Abhandlungen lassen sich übrigens, in jedem einzelnen Falle, die numerischen Werte dieses Verhältnisses ausrechnen.

Grenzlinie Nr. 3.

Temperatur	Verhältnis des maximalen Volums zum Gesamtvolum
—	—
70°	0·160
72°	0·065
74°	0·028

Grenzlinie Nr. 4.

Temperatur	Verhältnis des maximalen Volums zum Gesamtvolum
—	—
88°	0·200
89·5	0·117
91	0·075

Wir sind daher thatsächlich bei diesem merkwürdigen Phänomen, der Verdampfung einer Flüssigkeit durch isotherme Kompression, angelangt, wenigstens was die von uns untersuchte Gruppe anbelangt.

Für jede dieser Gruppen kann man die folgenden allgemeinen Resultate ansprechen.

1. Die Erscheinung der retrograden Kondensation tritt ein zwischen der kritischen Temperatur eines Gemisches und der Temperatur des Punkts der maximalen Abscisse der Grenzlinie. In der graphischen Darstellung der Grenzlinie kann dieses Phänomen in der Fläche, welche von der kritischen Ordinate und der Taulinie begrenzt ist, beobachtet werden.

2. Die retrograde Kondensation tritt bei irgend einer Konzentration zwischen Null und eins auf.

Die Fläche der retrograden Kondensation ist für die Konzentration Null nicht vorhanden; mit zunehmender Konzentration wächst sie, geht durch ein Maximum, nimmt dann ab und nimmt wieder bei der Konzentration eins den Wert Null an.

3. Die maximale Fläche der retrograden Kondensation entspricht der Konzentration, bei welcher die Erscheinung unter den günstigsten Bedingungen beobachtet wird; man verfügt hier über die weitesten Grenzen von Temperatur und Druck.

4. Für die Gruppe Kohlensäuregas und Schwefeldioxyd (Fig. 3, S. 284) liegt diese besondere Konzentration zwischen:

$$X_3 = 0{\cdot}33238 \text{ und } X_4 = 0{\cdot}47103.$$

In dieser Gegend verfügt man über ein Temperaturintervall von ungefähr 7°, und über ein Druckintervall von 30 Atm.

[1]) Siehe die Originalabhandlung (Anm. des Übersetzers).

5. Die Resultate betreffs der Gruppe Kohlensäuregas und Methylchlorid sind den vorhergehenden ganz analog. Für diese letztere Gruppe (Fig. 10) liegt diese ausgezeichnete Konzentration zwischen den Konzentrationen:

$$X_3 = 0{\cdot}35220 \text{ und } X_4 = 0{\cdot}43682.$$

6. Diese ausgezeichnete Konzentration liegt in den beiden Zeichnungen ungefähr an derselben Stelle. Die auf die erste Gruppe bezogenen Flächen der retrograden Kondensation sind ein wenig mehr nach beiden Richtungen ausgedehnt, als die der zweiten. Die erste Gruppe eignet sich viel mehr zur Untersuchung der retrograden Kondensation als die zweite.

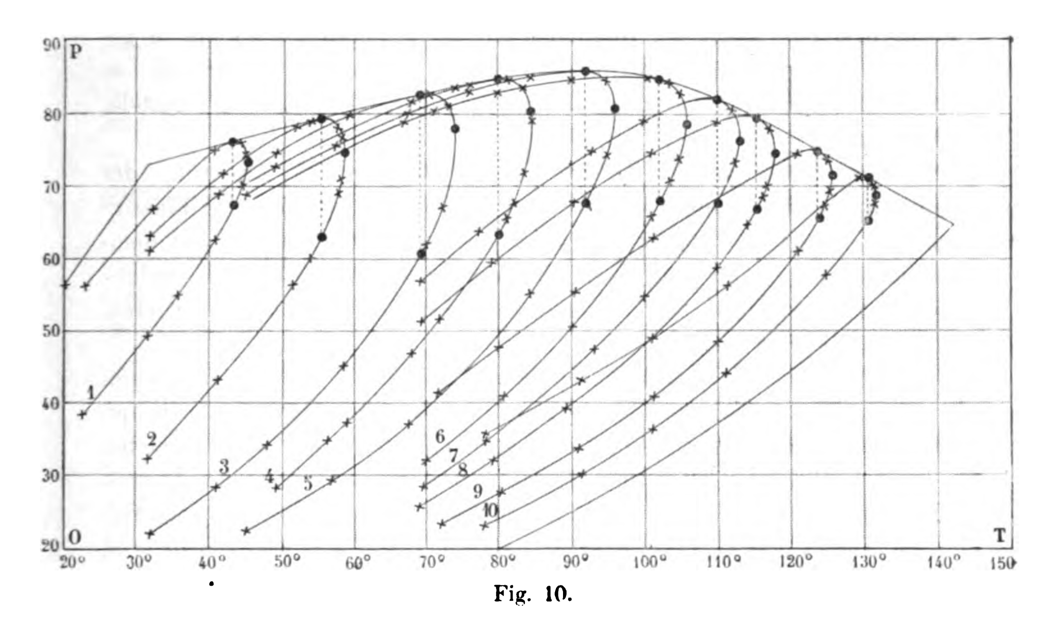


Fig. 10.

Diese Analogie der Eigenschaften der beiden Gruppen gestattet eine Verallgemeinerung der erhaltenen Resultate und lässt voraussehen, dass sie jedesmal vorhanden sein wird, wenn man Gemische der beiden Flüssigkeiten, deren kritische Drucke nahe genug, und deren kritische Temperaturen entfernt genug sind, untersucht.

Wir wollen nun schliesslich experimentell untersuchen, ob diese Verallgemeinerung zulässig ist.

V. Bestimmung der Konzentrationen der beiden Phasen, Flüssigkeit und Dampf, den Isothermen entlang.

§ 1. Die bivarianten Systeme. Theoreme. Mechanische Eigenschaften der Grenzfläche. Eigenschaften der inversen Variablen.

Die Zeichnung der Isothermen eines Gemisches hat uns gezeigt, dass die praktische Isotherme andauernd von rechts nach links, während der Kondensation, steigt, d. h. dass der Druck fortwährend wächst. Dies ist gerade das Entgegengesetzte von dem, was in einer einzelnen Flüssigkeit vorgeht, wo die praktische Isotherme eine gerade, zu OV parallele Linie ist, und wo der Druck während der Volumabnahme unverändert bleibt. T sei die Temperatur der Isotherme, S und s die Konzentrationen resp. der flüssigen und der Dampfphase in einem gegebenen Augenblicke, P sei der Druckwert. Nimmt das Volum ab, so ist der Druck P_1, bei welchem sich das neue Gleichgewicht einstellt, grösser als P.

Diese Änderung des Drucks ist ein Zeichen der Änderung der Konzentrationen S und s. Ohne sie würde eine und dieselbe Flüssigkeit bei derselben Temperatur T in Gegenwart von einem und demselben Dampfe unter unendlich vielen verschiedenen Drucken, welche zwischen dem Drucke des Taupunkts und dem des Siedepunkts variieren, im Gleichgewichte sein.

Kann man zu jederzeit während der Kondensation die Konzentrationen S und s der beiden koëxistierenden Phasen, Flüssigkeit und Dampf, bestimmen? Dies ist die Frage, welche sich natürlicherweise darbietet.

Zwei Physiker, Hartman[1]) und Baly[2]) haben unabhängig voneinander eine Antwort darauf gegeben. Der erste, indem er ein Gemisch von Kohlensäure und Methylchlorid bei einer Temperatur von 9·5° untersuchte; der zweite, indem er die Destillation von flüssiger Luft bei verschiedenen Temperaturen unter Atmosphärendruck beobachtete.

Die von ihnen angewandte Methode ist direkt. Sie besteht in einer chemischen Analyse der beiden koëxistierenden Phasen, Flüssigkeit und Dampf.

Diese komplizierte und schwierige Methode wendet man hauptsächlich bei von den kritischen weit entfernten Temperaturen an. Sie kann in den Gebieten der retrograden Kondensation nicht benutzt werden. Diese Methode eignet sich nicht, allgemeine Schlüsse für eine

[1]) Hartman, The composition and the volume of the coexistenz vapour and liquid phases of mixtures of methylchloride and carbonic acid 1898.

[2]) Phil. Mag. 1900.



grosse Anzahl von Gemischen einer und derselben Gruppe von zwei Gasen oder auch nur für eine gewisse Anzahl Isothermen eines einfachen Gemisches von mittlerer Konzentration zu ziehen.

Dagegen gestattet die Grenzfläche, nachdem sie einmal durch eine genügend grosse Anzahl von Grenzlinien bestimmt worden ist, diese Frage auf eine sehr bequeme Weise genau und ganz allgemein zu beantworten.

Betrachten wir die Änderung des Systems in irgend einem beliebigen Zeitpunkte, in welchem die beiden Phasen, Flüssigkeit und Dampf, koëxistieren. Die Zahl der unabhängigen Komponenten sei gleich zwei: Kohlensäure und Schwefeldioxyd. Wir bezeichnen sie mit C. Die Zahl der Phasen ist gleich zwei, wir bezeichnen sie mit φ. Es sei v die Änderung des Systems: diese Grösse wird durch die Gleichung:

$$v = C + 2 - \varphi \text{ definiert.}$$

Also $v = 2$. Das in Frage kommende System ist bivariant.

Für ähnliche Systeme hat zuerst Gibbs folgende zwei Theoreme aufgestellt:

1. Wenn ein bivariantes System bei einer gegebenen Temperatur und unter einem gegebenen Drucke im Gleichgewichte ist, so ist die Zusammensetzung, welche die verschiedenen Phasen im Momente des Gleichgewichts annehmen, bestimmt; sie hängt nicht von der Menge der unabhängigen Komponenten, die das System bilden, ab.

Duhem hat diesem Theorem noch einen zweiten Satz hinzugefügt:

Theorem II: Wenn die Temperatur, der Druck und die Mengen der unabhängigen Komponenten, die ein bivariantes System bilden, gegeben sind, so ist die Menge einer jeden Phase im Momente des Gleichgewichts **im allgemeinen** bestimmt.

Dieser zweite Satz, der immer für die Gruppen Kohlensäuregas—Schwefeldioxyd gilt, erfährt Ausnahmen, von denen wir einige Beispiele im Kapitel VII finden werden.

Andererseits hat Duhem[1]), indem er die allgemeinen Bedingungen des Gleichgewichts eines doppelten Gemisches analytisch erörterte, gezeigt, dass die Grenzfläche die geometrische Übertragung dieser Bedingungen sei.

Wir betrachten nun die Darstellung der auf die Ebene TOP projizierten Grenzlinien für die Gruppe Kohlensäuregas und Schwefeldioxyd (Fig. 3). Wir nehmen einen beliebigen Punkt im Inneren der schein-

[1]) Loc. cit. 4, Kap. 1 und 4.



baren Kontur der Grenzfläche, z. B. den Punkt mit den Koordinaten:

$$T = 66{\cdot}3^{0} \qquad P = 57{\cdot}6.$$

Dieser Punkt ist der Schnittpunkt der Taulinie No. 3 und der Siedelinie No. 6. Wenn wir in diesem Punkte eine Senkrechte auf die Ebene *TOP* errichten, so berührt diese Gerade die Grenzfläche in zwei Punkten, der erste gehört der Taufläche an, der zweite der Siedefläche. Der Punkt der Taufläche gehört zu der Taulinie No. 3, der Punkt der Siedefläche zu der Siedelinie No. 6.

Das erste Theorem in Verbindung mit der Bedeutung der Grenzfläche gestattet uns, folgenden Satz aufzustellen:

Jedes Gemisch von Kohlensäuregas und Schwefeldioxyd, welches bei der Temperatur 66·3° und unter dem Drucke von 57·6 Atmosphären eine flüssige Phase und eine koëxistierende Dampfphase bilden kann, wird eine flüssige Phase von einer Konzentration $X_6 = 0{\cdot}70926$ und eine Dampfphase von der Konzentration $X_3 = 0{\cdot}33238$ haben.

Die Gemische, welche bei der Temperatur 66·3° und unter dem Drucke 57·6 Atmosphären zwei koëxistierende Phasen bilden können, sind diejenigen, welche den betrachteten Punkt im Inneren ihrer Grenzlinie einschliessen. Die Zeichnung der Grenzlinien zeigt, dass es eine unbegrenzte Anzahl von Gemischen giebt, deren mittlere Konzentrationen zwischen X_3 und X_6 gelegen sind.

Nach dem zweiten Satze, ist jedes Gemisch durch die Menge seiner flüssigen Phase und die Menge seiner Gasphase charakterisiert.

Wir begegnen hier einer Eigenschaft der doppelten Gemische, die genau mit der von uns im Anfange des zweiten Kapitels in Beziehung auf die Gemische von Äther und Wasser angeführten identisch ist.

Man sieht auch, dass die Konzentration X_3 des Dampfes erheblich geringer ist als die Konzentration X_6 der Flüssigkeit. Dies stimmt genau mit dem allergewöhnlichsten Falle, dem der Destillation eines Flüssigkeitsgemisches bei konstantem Drucke überein. Schliesslich kann man feststellen, dass ein System mit den Variablen *TPS* den Zustand eines Gemisches nicht eindeutig definiert, dass, im Gegenteile, dasselbe System dieser Variablen unendlich vielen Zuständen entspricht, in welchen die Konzentrationen *S* und *s* in der That identisch sind, aber in welchen die Massen und folglich auch die Volume verschieden sein können. Dies ist der Grund, welcher die Wahl der normalen Variablen *TVS* bei der Untersuchung der den Inhalt des zweiten Kapitels bildenden Fragen bestimmt hat.

§ 2. Interpolation der Grenzlinien.

Durch jeden sich im Inneren der scheinbaren Kontur der Grenzfläche befindenden Punkt M der Ebene TOP geht eine und nur eine Taulinie und eine und nur eine Siedelinie. Der Verlauf dieser Linien wird deswegen die Konzentrationen der beiden koëxistierenden Phasen für alle, an Zahl unbegrenzten Gemische, welche diese beiden Phasen unter den gegebenen Bedingungen der Temperatur und des Drucks bilden können, wie sie durch die Koordinaten des Punkts M definiert sind, bestimmt.

Daraus folgt, dass es wichtig ist, eine genügende Anzahl von Grenzlinien zu ziehen, um aus der Zeichnung möglichst viele Schlussfolgerungen ziehen zu können. Für die Gruppe Kohlensäuregas und Schwefeldioxyd haben wir acht Grenzlinien experimentell festgestellt. Obwohl beschränkt, ist diese Zahl dennoch genügend, denn die gezogenen Grenzlinien liegen nahe genug nebeneinander, um durch Interpolation irgend eine beliebige Grenzlinie richtig zu ziehen.

Die Betrachtung der Fig. 3 zeigt, dass nur eine graphische Interpolation Sinn haben würde. Das Folgende zeigt, wie diese Interpolation geschehen könnte.

Die mittleren Konzentrationen X_1, X_2, ... X_8 der gezeichneten Grenzlinien sind bekannt. Es seien zwei rechtwinklige Koordinatenaxen OS und OT (Fig. 11) gegeben. Auf die horizontale Axe OS tragen wir die den Konzentrationen X_1, X_2, ... X_8 proportionalen Werte auf, und auf die entsprechenden Ordinaten tragen wir die Werte der kritischen Temperaturen der verschiedenen Gemische auf.

Der Punkt A, entsprechend der Abscisse Null, wird die kritische Temperatur des reinen Kohlensäuregases darstellen, der Punkt B, entsprechend der Abscisse Eins, die kritische Temperatur des reinen Schwefeldioxyds. Die Kurve, welche wir erhalten, indem wir A und B verbinden, stellt die Änderung der kritischen Temperatur mit der Konzentration dar. Nimmt man irgend einen beliebigen Punkt M auf der Kurve AMB, so wird man unmittelbar die mittlere Konzentration X des Gemisches, deren kritische Temperatur $O\mu$ ist, erhalten.

Indem wir dieselbe Konstruktion für die Punkte der maximalen Abscisse, jeder Konzentration entsprechend, machen, erhalten wir eine zweite Kurve, welche die Änderung der Temperaturen der maximalen Abscisse mit der Konzentration darstellt. Diese neue, von Punkt A ausgehende und im Punkte B auslaufende Kurve ist höher als die vorige, wie sich aus der Zeichnung der Grenzlinien ergiebt.

Wenn wir in die graphische Darstellung der Grenzlinien die Punkte der maximalen Abscisse und die Taupunkte für die verschiedenen kri-

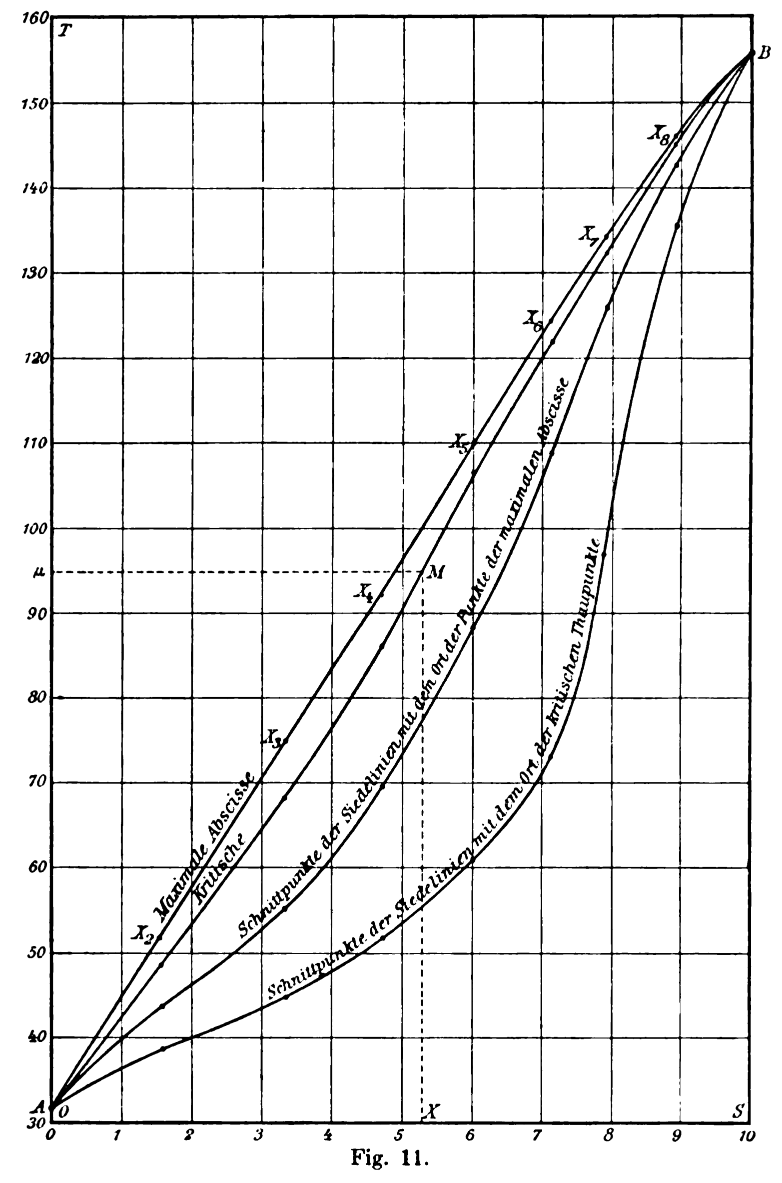


Fig. 11.

tischen Temperaturen eintragen (Fig. 3 S. 284), so ergeben die vorhergehenden Überlegungen drei Punkte auf jeder beliebigen Grenzlinie:

1. den kritischen Punkt,

2. den Punkt der maximalen Abscisse,
3. den kritischen Taupunkt.

In jedem der beiden ersten Punkte haben wir die Tangente, welche im kritischen Punkte zur Projektion der kritischen Linie tangiert und im Punkte der maximalen Abscisse parallel zu *OP* ist.

Wir haben zunächst diese drei Punkte einer Grenzlinie durch Interpolation bestimmt; da diese drei die bemerkenswertesten sind, insofern als sie der gesuchten Linie fünf Bedingungen auferlegen, und die Fläche der retrograden Kondensation definieren. Aber sie sind offenbar ungenügend, um die ganze Linie auszuziehen, sie bestimmen nur einen Bogen der Taulinie.

Man kann den ensprechenden Bogen der Siedelinie bestimmen, es genügt, auf der Ebene *TOS* (Fig. 11) den Ort der Schnittpunkte jeder eingezeichneten Siedelinie zu konstruieren:

1. mit dem Orte der maximalen Abscisse,
2. mit dem Orte der kritischen Taupunkte.

Diese beiden Punkte sind in der Zeichnung dargestellt, sie befinden sich unter der Kurve *AMB*.

Eine zur Abscisse **X** gezogene Ordinate schneidet diese vier Kurven in vier Punkten, welche gestatten, fünf Punkte der gesuchten Grenzlinie festzulegen; in zweien dieser Punkte haben wir die Tangente.

Aber noch mehr: man kann so viele Punkte der gesuchten Grenzlinie erhalten, wie man will. Betrachten wir auf der Zeichnung der Grenzlinien (Fig. 3 S. 284) einen bestimmten Druck, z. B. einen Druck von 60 Atm. Wir ziehen in dem entsprechenden Punkte von der Axe *OP* aus eine Parallele zu *OT*. Nichts ist leichter, als auf der Ebene *TOS* den Ort der Punkte zu konstruieren, wo die verschiedenen eingezeichneten Siedelinien diese Parallele schneiden; dasselbe gilt für die Taulinien. Man wird so zu den vier, bereits auf der Ebene *TOS* eingezeichneten Kurven zwei neue Kurven hinzufügen, welche die Lagen des Siedepunkts und des Taupunkts für eine Grenzlinie von beliebiger Konzentration **X**, bei einem Drucke von 60 Atm. bestimmen werden. Diese neuen Kurven können sehr rasch für einen beliebigen Druck ausgezogen werden. Man wird auf einer interpolierten Grenzlinie so viele Punkte haben, wie man will, und man kann, nach Wahl, beliebig viele Grenzlinien interpolieren.

Die Zahl von Grenzlinien, welche man experimentell bestimmen muss, hängt ab von der Genauigkeit der Zeichnung der Kurven auf der Ebene *TOS*.

§ 3. **Bestimmung der Konzentration. Konzentrationskurven. Geometrische Diskussion der fünf vorkommenden Fälle. Tabellen.**

Wir betrachten nun die Gruppe Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd und, um einen konkreten Fall zu haben, die Grenzlinie Nr. 4, welche wir schon des öfteren als Beispiel gewählt haben.

Es sei eine Isotherme, entfernt von der kritischen Isotherme, gegeben, nämlich die von 59°. Der Taupunkt stellt sich bei 31·2 Atm. ein. In diesem Punkte ist die Dampfkonzentration offenbar die mittlere Konzentration des Gemisches $X_4 = 0{\cdot}47103$. Die Konzentration des Flüssigkeitstropfens ist die durch den Koordinatenpunkt $T = 59^{\circ}$, $P = 31{\cdot}2$ gehende Siedelinie. Sie sei $X_8 = 0{\cdot}91095$.

Der Siedepunkt liegt bei einem Drucke von 71·3 Atm. In diesem Punkte ist die Konzentration der Flüssigkeit gleich der mittleren Konzentration des Gemisches; sie sei $X_4 = 0{\cdot}47103$. Die des Dampfes ist die mittlere Konzentration der Grenzlinie, deren Taulinie durch den Koordinatenpunkt $T = 59^{\circ}$, $P = 71{\cdot}3^{\circ}$ geht.

Diese Grenzlinie hat die mittlere Konzentration 0·2250. Hieraus folgt, dass der der Temperatur von 59° entsprechenden, zwischen dem Tau- und dem Siedepunkte gelegenen Isotherme entlang:

1. die Konzentration des Dampfes dauernd abnimmt und von dem Werte der mittleren Konzentration 0·47103 zu dem niedrigeren Werte 0·2250 übergeht;

2. dass die Konzentration der Flüssigkeit dauernd abnimmt und von dem Werte 0·91095 zu dem niedrigeren Werte 0·47103, welcher die mittlere Konzentration des Gemisches ist, übergeht.

Zwischen dem Taupunkte und dem Siedepunkte ist es leicht, für jeden Druckwert die Konzentrationen der beiden koëxistierenden Phasen zu erkennen, sei es mit Hilfe der experimentell festgelegten Grenzlinien, sei es mit Hilfe der interpolierten Grenzlinien. Man kann also zwischen diesen beiden Punkten eine Kurve ziehen, welche die Änderungen in den Konzentrationen der beiden koëxistierenden Phasen darstellt.

Diese Kurven sind in der Figur wiedergegeben (Fig. 12) und unter der Rubrik: „Flüssigkeit 59°, Dampf 59°“, angeführt. Wir bemerken, dass im äussersten Punkte der Kurve der Dampfkonzentrationen, welcher bei der Flüssigkeit der mittleren Konzentration X entspricht, diese Kurve eine Tangente hat, deren Winkelkoëffizient negativ ist. Dasselbe tritt immer ein, solange die Temperatur der betrachteten Isotherme eine solche ist, dass die vom Punkte der Abscissenaxe, welcher dieser Temperatur entspricht, ausgezogene Parallele zu OP, die Siedelinie in einem Punkte, unterhalb des Ortes der Punkte der maximalen Abscisse,

berührt (Fig. 3). Für solche Isothermen berührt die Parallele zu OP eine und dieselbe Siedelinie und Taulinie in einem einzigen Punkte.

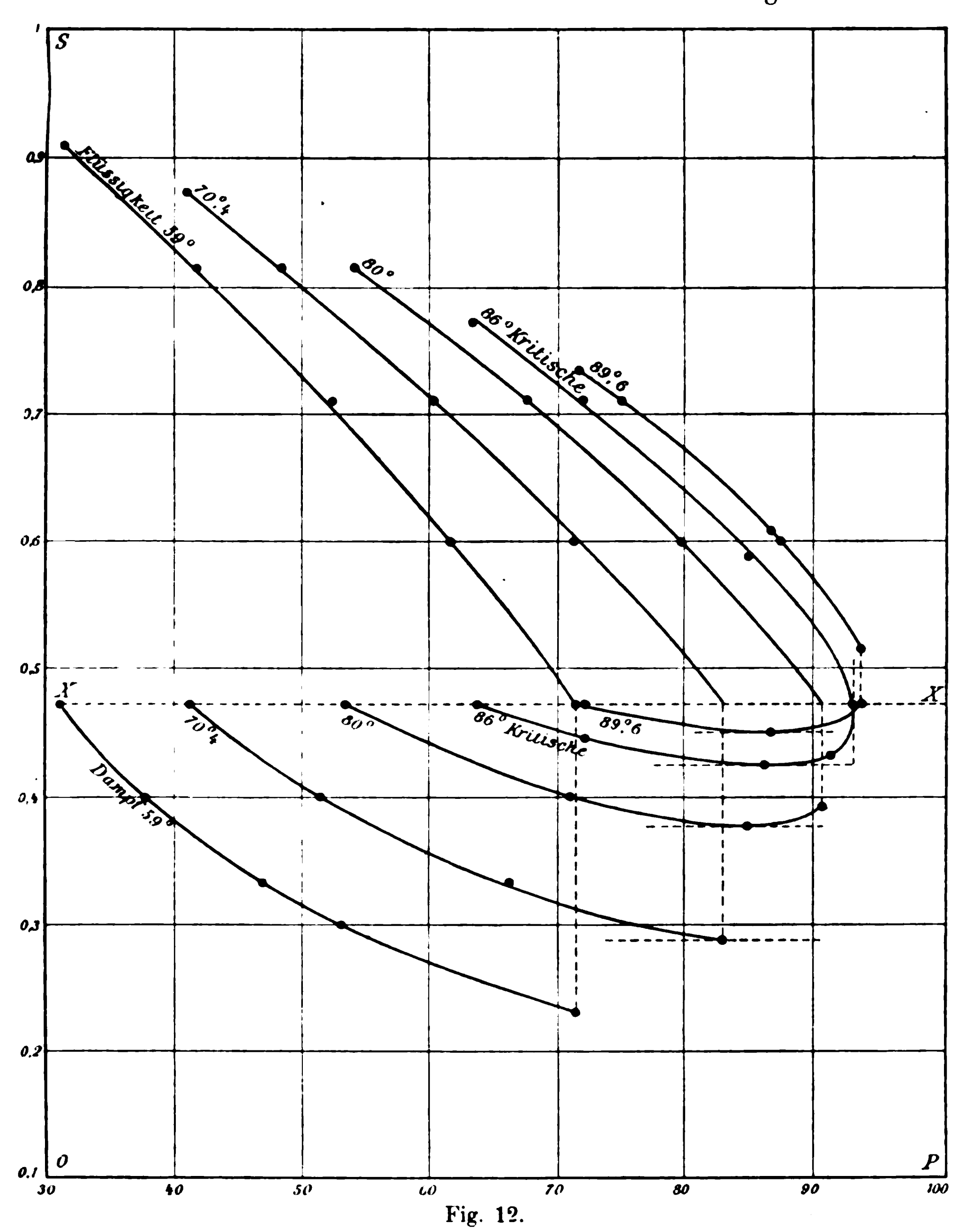


Fig. 12.

Betrachten wir nun eine Isotherme, wo die Parallele zu OP die Siedelinie Nr. 4 in einem Punkte oberhalb des Orts der Punkte der

maximalen Abscisse berührt. Es sei z. B. die Isotherme entsprechend der Temperatur von 80°.

Der Taupunkt tritt auf bei einem Drucke von 52·6 Atmosphären, der Siedepunkt bei einem Drucke von 70·4 Atmosphären. Die Zeichnung der Grenzlinien zeigt, dass die vom Punkte 80 der Abscisse zu OP parallel gezogenen Linie, die Siedelinien im Inneren der Grenzlinie Nr. 4, in einem einzigen Punkte, berührt. Die Konzentration der Flüssigkeit nimmt dauernd ab von ihrem Werte im Taupunkte bis zu der mittleren Konzentration X_4 im Siedepunkte.

Anders verhält sich die Sache beim Dampfe, eine gewisse Anzahl Taulinien werden von der zu OP Parallelen, welche durch die Abscisse 80 geht, in zwei Punkten geschnitten. Diese Taulinien sind dieselben, welche den Grenzlinien angehören, deren Konzentrationen zwischen der Konzentration der Grenzlinie, mit dem Punkte der maximalen Abscisse auf der Parallelen 80, einer Konzentration, welche den Wert 0·3760 hat, und der Konzentration der Grenzlinie, deren Taulinie durch den Siedepunkt des Gemisches Nr. 4 bei 80° geht, gelegen sind. Dieser Siedepunkt hat die Koordinaten: $T = 80$, $P = 90{\cdot}4$.
Die Taulinie, welche durch diesen Punkt geht, hat eine Konzentration gleich 0·3900.

Für diese Isotherme von 80° nimmt die Konzentration des Dampfes ab, von der mittleren Konzentration des Gemisches 0·49103 bis zu der Konzentration der zur Ordinate der Abscisse von 80° tangenten Grenzlinie. Sie sei 0·3760. In diesem Momente geht die Konzentration des Dampfes durch ein Minimum, sie wächst darauf, bis die Parallele 80, unterhalb des Punkts der maximalen Abscisse, die Taulinien, welche sie schon unterhalb dieses Punkts getroffen hat, wieder schneidet.

Die Kurve 80° der graphischen Darstellung der Konzentration zeigt die Änderung der Konzentrationen der beiden Phasen den Isothermen entlang, der Temperatur von 80° entsprechend. Im äussersten Punkte der Dampfkurve, welche der mittleren Konzentration der Flüssigkeit entspricht, ist der Winkelkoëffizient der Tangente positiv geworden.

Zwischen den Isothermen 59° und 80° musste der Winkelkoëffizient den Wert Null annehmen, um sein Zeichen zu wechseln. Dies giebt eine Übergangsisotherme. Diese Isotherme entspricht der Temperatur 80·4°. Sie ist notwendigerweise bestimmt durch den Schnittpunkt der Siedelinie Nr. 4, mit dem Orte der Punkte der maximalen Abscisse. Aus der Zeichnung der Konzentrationen ergiebt sich, dass im äussersten Punkte der Winkelkoëffizient der Tangente zu der Dampfkurve 70·4° gleich Null ist. Diese Tangente ist parallel zu OP.

Die kritische Isotherme 86° zeigt die Eigentümlichkeit, dass die beiden Konzentrationskurven der Flüssigkeit und des Dampfes sich im kritischen auf der Linie der mittleren Konzentration XX gelegenen Punkte berühren. Die Konzentration der Flüssigkeit nimmt andauernd der ganzen Isotherme entlang ab. Die des Dampfs geht durch ein Minimum, da der kritische Punkt in der Zeichnung der Grenzlinien unterhalb des Orts der Punkte der maximalen Abscisse gelegen ist. Ausserdem haben die beiden Konzentrationskurven der Flüssigkeit und des Dampfs im kritischen Punkte eine und dieselbe Tangente. Es giebt daher in diesem Punkte eine Kontinuität, welche wir schon bei der Konstruktion der Isothermen angetroffen haben, und von welcher wir im folgenden Kapitel ein weiteres Beispiel finden werden.

Diese gemeinsame Tangente im kritischen Punkte ist parallel zu OS. Das bedeutet, dass, wenn man die Konzentrationskurve, welche in diesem Punkte keine Inflexion aufweist, in Betracht zieht, und wenn man zwei, äusserst nahe beim kritischen Punkte gelegenen Punkte nimmt, wovon der eine auf der Konzentrationskurve der Flüssigkeit, der andere auf der des Dampfs gelegen ist, die Werte $\frac{d'S'}{dP}$, in diesen zwei Punkten, unendlich sind und verschiedene Zeichen haben.

Dieses durch das Experiment kontrollierte Resultat wurde zuerst von Duhem[1]) analytisch abgeleitet.

In Wirklichkeit definierte Duhem die Konzentration anders, aber das Theorem bleibt bestehen. Betrachten wir z. B. die Flüssigkeit. Duhem bezeichnet mit dem Worte Konzentration das Verhältnis $S' = \frac{M_2}{M_1}$. Nach der oben gegebenen Definition nennen wir die Konzentration das Verhältnis $S = \frac{M_2}{M_1 + M_2}$, und daraus folgt die Beziehung:

$$S = \frac{M_1 S'}{M_1 + M_1 S'} = \frac{S'}{1 + S'}.$$

Nehmen wir die Ableitungen des Verhältnisses nach P, so haben wir:

$$\frac{dS}{dP} = \frac{\frac{dS'}{dP}(1 + S') - S' \frac{dS'}{dP}}{(1 + S')^2} = \frac{1}{(1 + S')^2} \cdot \frac{dS'}{dP}.$$

Da der Faktor $\left(\frac{1}{1 + S'}\right)^2$ für eine gegebene Grenzlinie immer positiv

---

[1]) Traité de mécanique chimique 4, 114.

und endlich ist, so hat das Verhältnis $\frac{dS}{dP}$ immer dasselbe Zeichen wie das Verhältnis $\frac{dS'}{dP}$ und wird mit ihm zu gleicher Zeit unendlich.

Die Konzentrationskurve der kritischen Isotherme bildet die Übergangsform zwischen den Kurven der Konzentrationen, welche sich auf die normale Kondensation und denjenigen, welche sich auf die retrograde Kondensation beziehen. Bei der retrograden Kondensation hat der Dampf im ersten Taupunkte die mittlere Konzentration. Diese Konzentration nimmt zuerst ab, geht durch ein Minimum, wächst von neuem und nimmt im zweiten Taupunkte wieder die mittlere Konzentration an.

Die Flüssigkeit hat bei dem ersten Taupunkte eine viel grössere Konzentration, wie dies bei der mittleren Konzentration der Fall ist. Diese Konzentration nimmt dauernd ab, entlang der Isotherme der retrograden Kondensation, aber sie fällt nicht bis zur mittleren Konzentration, wie das bei den Isothermen der normalen Kondensation der Fall ist. Für die der Temperatur des Punkts der maximalen Abscisse entsprechenden Isotherme behält der Dampf eine konstante Konzentration gleich der mittleren Konzentration des Gemisches 0·47103. Der Flüssigkeitstropfen, welcher erscheint, um sofort wieder zu verschwinden, besitzt eine Konzentration gleich 0·6250. Man sieht, wie weit diese Konzentration der Flüssigkeit von der des Dampfs entfernt ist. Diesen Punkt der maximalen Abscisse wird man wohl den kritischen Punkt nennen müssen.

Die eben auseinander gesetzte Methode, um die Konzentration zu bestimmen, ist nicht nur sehr einfach, sondern auch sehr genau.

Einerseits lässt sich die mittlere Konzentration jeder experimentell festgelegten Grenzlinie mit grosser Genauigkeit bestimmen, andererseits gestattet der kleine Rührer von Kuenen, indem er das Gleichgewicht sicher herbeiführt, eine sehr genaue Konstruktion der Grenzlinie. Hat man eine genügende Anzahl dieser Linien, so bietet die Interpolation der noch fehlenden keine Schwierigkeit. Aus all diesem folgt, dass eine Gruppe von zwei Gasen vollständig untersucht worden ist von dem Gesichtspunkte der Konzentrationen, wenn man die Grenzfläche mit Sorgfalt konstruiert hat.

Es ist klar, dass die bei der Bestimmung der Konzentrationen der beiden Phasen entlang einer Isotherme angewandte Methode sich eben so leicht einer Isobare entlang anwenden lässt.

Die folgenden Tabellen beziehen sich auf die Grenzlinie Nr. 4 der Gruppe Kohlensäuregas - Schwefeldioxyd; sie werden zu graphischen Darstellungen der Konzentrationen benutzt.

Konzentrationstabellen.

Drucke	Flüssigkeits-konzentrationen	Drucke	Dampfkonzentration
	Isotherme von 59°.		
31·2	0·91095	31·2	0·47103
41·8	0·81380	37·8	0·40000
52·7	0·70930	47·0	0·33240
61·5	0·59970	52·7	0·30000
71·3	0·47103	71·3	0·22500
	Isotherme von 70·4°.		
41·0	0·8740	41·0	0·47103
48·4	0·8138	51·0	0·40000
60·4	0·7093	66·2	0·3324
70·8	0·5997	82·7	0·3020
82·7	0·47103		
	Isotherme von 80°.		
54·2	0·8138	52·6	0·47103
67·4	0·7093	62·0	0·4300
79·4	0·5997	71·0	0·4000
90·4	0·47103	84·7	0·3760 Minimum
		90·4	0·3900
	Kritische Isotherme von 86°.		
63·2	0·7700	63·2	0·47103
72·0	0·7083	72·0	0·4440
84·6	0·5997	86·0	0·4220 Minimum
93·0	0·47103	91·2	0·4300
		93·0	0·47103
	Isotherme von 88°. Retrograde Kondensation.		
69·6	0·7360	68·0	0·47103
73·8	0·7093	78·6	0·4450
81·0	0·6450	86·4	0·4360 Minimum
86·2	0·5998	91·0	0·4450
93·4	0·4980	93·4	0·47103
	Isotherme von 89·6°. Retrograde Kondensation.		
75·0	0·7093	71·6	0·47103
86·6	0·6060	79·0	0·4560
87·4	0·5997	86·6	0·4500 Minimum
93·2	0·5160	93·2	0·47103

VI. Bestimmung der spezifischen Volume der beiden Phasen, Flüssigkeit und Dampf der Isothermen entlang.

Berechnung der spezifischen Volume. Die Isothermen. Die Isobaren.

J. P. Kuenen hat sich in einem Werke, betitelt: „Mesures concernant la surface de van der Waals pour les mélanges de gaz carbonique et de chlorure de méthyle“, folgendermassen ausgedrückt:

„Im Verlaufe der isothermen Bestimmungen wurden die Erscheinungen der Kondensation nur qualitativ untersucht. Die Bestimmungen der Volume der anderen Phasen in der Röhre waren zuerst sehr ungenau, aber ausserdem führten sie nicht zu dem Resultate, welches man erwarten musste. Es handelt sich darum, die Zusammensetzung und die Dichte der koëxistierenden Phasen zu erkennen, und hierzu ist die Bestimmung der Gesamtvolume oder Teilvolume ungenügend. Vorläufig wurde die quantitative Untersuchung der Erscheinungen der Kondensation bei Seite gelassen, aber ich hoffe, bald eine andere Anordnung der Versuche zu treffen, so dass die Bestimmung der Zusammensetzungen und der Dichten möglich wird.“

Man sieht aus dem vorhergehenden Kapitel, dass infolge der Eigenschaften der bivarianten Systeme die Kenntnis der Konzentrationen der beiden koëxistierenden Phasen jeden Augenblick aus der graphischen Darstellung der Grenzlinie gewonnen werden kann. Sind diese Konzentrationen einmal bekannt, so ermöglicht die Ablessung der flüssigen Phase und der Phase des Dampfs in jeder Periode der isothermen Kondensation, auf sehr einfache Weise die spezifischen Volume dieser beiden Phasen zu berechnen:

Es sei X, die mittlere Konzentration des Gemisches, einer isothermen Kompression unterworfen, es sei $\mathbf{m}_1$ die Gesamtmasse der in dem Gemische vorhandenen Flüssigkeit I, $\mathbf{m}_2$ die gesamte Menge der Flüssigkeit II. Man hat:

$$X = \frac{\mathbf{m}_2}{\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2}. \tag{1}$$

Nehmen wir an, dass in einem gegebenen Momente die beiden Phasen Flüssigkeit und Dampf koëxistieren:

Sei V das Volum der Flüssigkeit, $\mathbf{M}_1$ und $\mathbf{M}_2$ die Mengen der beiden in dem Volum V enthaltenen Flüssigkeiten, so ist die Konzentration S der Flüssigkeit:

$$S = \frac{\mathbf{M}_2}{\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2}. \tag{2}$$

Ebenso sei v das Volum des Dampfs, m_1 und m_2 die Mengen der in dem Volum v enthaltenen Flüssigkeiten 1 und 2, so ist die Konzentration des Dampfs:

$$s = \frac{m_2}{m_1 + m_2}. \tag{3}$$

Man hat identisch:

$$\left.\begin{aligned} M_1 &= m_1 + \mathbf{M}_1 \\ M_2 &= m_2 + \mathbf{M}_2 \end{aligned}\right\}. \tag{4}$$

Aus dem Verhältnisse (1) erhalten wir:

$$m_2(1-X)=m_1\ X \text{ oder } X_2=\frac{X}{1-X}\,m_1.$$

ebenso ergeben (2) und (3):

$$M_2=\frac{S}{1-S}\,M_1, \qquad m_2=\frac{s}{1-s}\,m_1.$$

Die beiden Beziehungen (4) ergeben also:

$$\frac{X}{1-X}\,m_1=\frac{s}{1-s}\,m_1+\frac{S}{1-S}\,M_1. \tag{5}$$

Wenn $\mathfrak{M}$ die Gesamtmenge der Mischung bezeichnet:

$$\mathfrak{M}_1+\frac{X}{1-X}\,\mathfrak{M}_1=\mathfrak{M}$$

oder:

$$\frac{X}{1-X}\,\mathfrak{M}_1=\mathfrak{M}X.$$

Die Gleichung (5) geht über in:

$$\mathfrak{M}X=\frac{s}{1-s}\,m_1+\frac{S}{1-S}\,M_1. \tag{6}$$

Andererseits addiert man die beiden Gleichungen (4), so erhält man:

$$\mathfrak{M}=(m_1+m_2)+(M_1+M_2)$$

$$\mathfrak{M}=m_2\left(1+\frac{s}{1-s}\right)+\ M_1\left(1+\frac{S}{1-S}\right)$$

oder schliesslich:

$$\mathfrak{M}=\frac{1}{1-s}\,m_1+\frac{1}{1-S}\,M_1. \tag{7}$$

Die Beziehungen (6) und (7) bilden ein System von Gleichungen ersten Grades mit zwei Unbekannten, aus welchen man:

$$\frac{M_1}{1-S} \text{ und } \frac{m_1}{1-s}$$

erhält. Übrigens hat das spezifische Gewicht Σ der Flüssigkeit den Wert:

$$\Sigma=\frac{V}{M_1+M_2}=\frac{V}{M_1+\frac{M_1\,S}{1-S}}=\frac{V}{\frac{M_1}{1-S}}.$$

Multiplizieren wir die beiden Glieder der Gleichung (7) mit s und subtrahieren von der Gleichung (6), so erhalten wir:

$$\mathfrak{M}(X-s)=\frac{M_1}{1-S}\,(S-s),$$

woraus folgt:

$$\frac{M_1}{1-S}=\mathfrak{M}\,\frac{X-s}{S-s},$$

man hat alsdann:

$$\Sigma = \frac{S - s}{X - s} \cdot \frac{V}{\mathfrak{M}}. \tag{a}$$

Ebenso erhält man für den Dampf durch Multiplikation der beiden Glieder der Gleichung (7) mit S und Subtraktion von der Gleichung (6):

$$\sigma = \frac{S - s}{S - X} \cdot X \frac{v}{\mathfrak{M}}. \tag{b}$$

Die Gleichungen (a) und (b) lassen die spezifischen Volume der Flüssigkeit und des Dampfes erkennen.

Das Experiment giebt uns die Grössen X, m, V und v. Die Zeichnung der Grenzlinien giebt uns S und s. Wir haben alle Grössen, die zu einer Berechnung der spezifischen Volume Σ und σ nötig sind.

Bei der Konstruktion einer jeden Isotherme, haben wir für jeden Gleichgewichtszustand das gesamte, durch das heterogene System eingenommene Volum und das Flüssigkeitsvolum abgelesen. Man erhält aus der Differenz das Volum des Dampfs. Man sieht aus Fig. 6, S. 298, wo ein ganzes Netz von Isothermen dargestellt ist, dass diese Kurven ganz regelmässig verlaufen, und in welcher Weise sie sich folgen, selbst wenn sie sehr nahe nebeneinander liegenden Temperaturen entsprechen.

Diese Regelmässigkeit bildet eine ausgezeichnete Kontrolle für die Volumablesung. Damit man das flüssige Volum mit genügender Genauigkeit ablesen kann, muss die gesamte Menge des Gemisches genügend gross sein, oder, was dasselbe ist, muss das Volum des weiten Teils der Kompressionsröhre genügend gross und der Durchmesser der Röhre an der Stelle, wo man die Ablesung macht, genügend klein sein. Deshalb haben wir immer mit einer Cailletetschen Röhre mit weitem Bauche (54 ccm) gearbeitet.

Das Verhältnis des Volums eines grossen Skalenteils der Röhre zu dem Gesamtvolum war 0·00079. Dieser Skalenteil war 5 mm lang; ein Zehntel mm konnte genau abgelesen werden.

Man kann die ersten Ablesungen des flüssigen Volums, bei welchem der Fehler sehr gross sein kann, vernachlässigen, und nur diejenigen von dem Momente an, in welchem das Flüssigkeitsvolum genügend gross geworden ist, beibehalten.

Ehe wir die spezifischen Volume der Flüssigkeit der Isotherme entlang berechnet haben, haben wir uns über die Genauigkeit dieser Volumablesungen Gewissheit verschaffen wollen und den Grad der Zuverlässigkeit, welchen man ihnen zuschreiben kann, zu würdigen versucht. Wir haben deswegen die Kurven, welche das Gesetz der Änderung der Flüssigkeitsvolume während der Kondensation darstellen, kon-

struiert und in ein und dieselbe Zeichnung die Kurven eingetragen, welche sich beziehen:

1. auf zwei Isothermen, entsprechend den Temperaturen 70·4° und 78·4°, welche niedriger als die kritischen sind;

2. auf die kritische Isotherme 86°;

3. auf zwei Isothermen der retrograden Kondensation, entsprechend den Temperaturen 88° und 89·6° (s. Fig. 7, S. 303).

Grenzlinie Nr. 4: Gruppe $CO_2—SO_2$: X_4 = 0·47103.

P	S	s	V	Σ	v	σ
			Isotherme von 70·4°.			
41·0	—	0·471	0	—	9·973	9·973
44·8	0·844	0·442	—	—	8·579	9·240
49·4	0·806	0·412	0·184	1·234	7·033	8·272
54·6	0·761	0·382	0·307	1·311	5·461	7·136
62·4	0·688	0·344	0·474	1·286	3·846	6·097
70·8	0·608	0·312	0·728	1·355	2·144	4·632
82·1	0·471	—	1·607	1·607	0	
			Isotherme von 78·4°.			
49·3	—	0·471	0	—	7·724	7·724
60·0	0·754	0·423	0·184	1·271	5·584	6·531
68·6	0·681	0·394	0·365	1·363	3·954	5·404
79·0	0·585	0·369	0·590	1·388	2·216	4·199
89·2	0·471	—	1·900	1·900	0	—
			Kritische Isotherme von 86°.			
63·4	—	0·471	0	—	5·914	5·914
67·8	0·740	0·454	0·112	1·891	4·932	5·244
72·8	0·701	0·441	0·221	1·916	4·099	4·634
78·0	0·654	0·432	0·329	1·876	3·266	3·962
84·8	0·584	0·424	0·510	1·738	2·361	3·343
93·0	0·471	0·471	2·220	2·220	2·220	2·220
			Isotherme von 88°. — Retrograde Kondensation.			
68·4	—	0·471	0	—	5·407	5·407
72·5	0·716	0·456	0·072	1·739	4·610	5·006
75·4	0·694	0·450	0·108	1·262	4·211	4·608
78·4	0·668	0·444	0·181	1·502	3·777	4·295
80·6	0·646	0·442	0·217	1·525	3·378	3·939
84·0	0·612	0·438	0·340	1·795	3·893	3·571
86·6	0·584	0·436	0·427	1·806	2·444	3·201
90·0	0·546	0·442	0·506	1·818	2·003	2·777
93·4	—	0·471	0	—	2·292	2·292
			Isotherme von 89·6°. — Retrograde Kondensation.			
71·8	—	0·471	0	—	4·900	4·900
73·2	0·723	0·466	0·072	3·725	4·610	
76·0	0·702	0·460	0·108	2·390	4·212	4·412
79·0	0·676	0·456	0·144	2·124	3·813	
82·0	0·650	0·453	0·202	2·219	3·393	
85·0	0·622	0·450	0·289	2·372	2·944	3·354
88·6	0·584	0·452	0·340	2·365	2·531	
91·4	0·548	0·458	0·289	2·032	2·220	
93·2	—	0·471	0	—	2·401	2·401

Diese Kurven zeigen sehr gut die Regelmässigkeit der Zunahme der Flüssigkeitsvolume bei den verschiedenen Isothermen. Sie haben im übrigen den Vorzug, das Verhalten der retrograden Kondensation in derselben Folge wie die der normalen Kondensation darzustellen. Diese Resultate sind auf die Grenzlinie Nr. 4 der Gruppe Kohlensäuregas und Schwefeldioxyd bezogen.

Da die Regelmässigkeit der abgelesenen Flüssigkeitsvolume und des Gesamtvolums durch das vorhergehende Netz von Kurven kontrolliert ist, haben wir die Formeln, welche die Werte der spezifischen Volume Σ und σ ergeben, auch auf dieselben Isothermen angewandt.

Die Resultate sind in der Tabelle, Seite 325, zusammengestellt.

Wir haben die die Änderungen der spezifischen Volume der Flüssigkeit und des Dampfes der Isothermen entlang darstellenden Kurven konstruiert. Die Kurven verlaufen wie in Fig. 13 angegeben. Wir haben die Volume bedeutend übertrieben dargestellt, in der Art, dass der kleinste in der Messung vorkommende Fehler sich durch eine bedeutende Verschiebung des entsprechenden Punkts im vertikalen Sinne geltend macht.

Der Massstab der Volume ist übrigens derselbe, welchen wir bei der Darstellung des Gesetzes der Änderung der flüssigen Volume während der Kondensation (Fig. 7) benutzt haben.

Die die Änderung der spezifischen Volume des Dampfs darstellenden Kurven haben immer dieselbe Form und ergeben ein sehr regelmässiges Netz.

Dies ist nicht der Fall bei den auf die spezifischen Volume der Flüssigkeit sich beziehenden Kurven. Diese Kurven, welche niedrigeren Temperaturen als der kritischen Temperatur entsprechen, und die der kritischen Temperatur entsprechende Kurve haben dieselbe allgemeine Form. Diese letztere Kurve geht im kritischen Punkte in die Kurve der spezifischen Volume des Dampfs über. In diesem Punkte hat diese besondere Kurve eine zu OV parallele Tangente.

Die auf die spezifischen Volume der Flüssigkeit sich beziehenden Kurven haben für die Temperaturen der retrograden Kondensation eine etwas verschiedene Gestalt. Andererseits nimmt die der Temperatur 89·6° entsprechende Kurve (retrograde Kondensation) in der graphischen Darstellung einen sofort auffallenden Platz ein.

Diese Lage erklärt sich trotzdem sehr wohl, wenn man die Formel, welche die Werte der spezifischen Volume der Flüssigkeit giebt und die graphische Darstellung der Änderungen der Konzentrationen in Betracht zieht (Fig. 12).

Man hat also:
$$\Sigma = \frac{S - s}{X - s} \cdot \frac{V}{\mathfrak{M}}.$$

Die abgelesenen Werte des Volums V sind am Anfange der Kondensation ungefähr dieselben, sowohl für die Kurve der retrograden

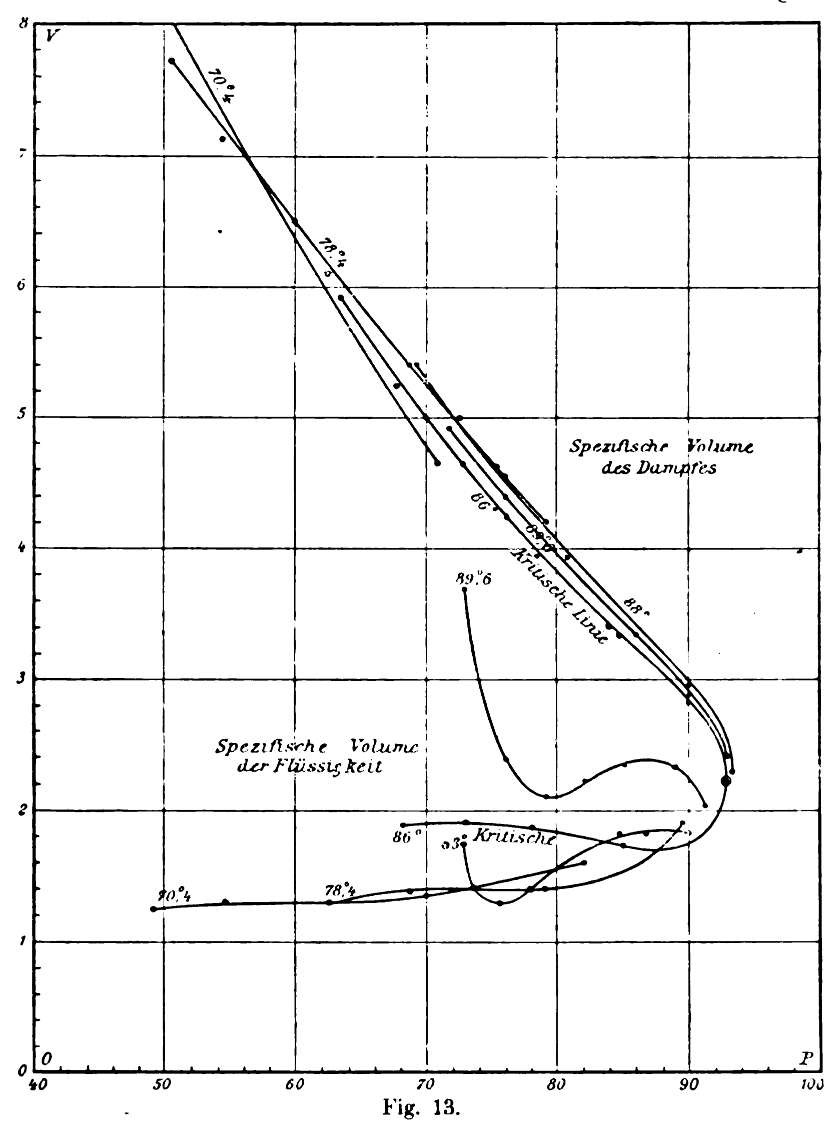


Fig. 13.

Kondensation bei der Temperatur 88°, als auch für die der Temperatur 89·6° entsprechende Kurve. Wenn die Σ-Werte für diese letztere Kurve sehr hoch sind, so gilt das auch für den Faktor $X - s$, welcher im

Nenner vorkommt. Die Zeichnung der Konzentrationen zeigt, dass für diese beiden Kurven der retrograden Kondensation der Faktor $S - s$,

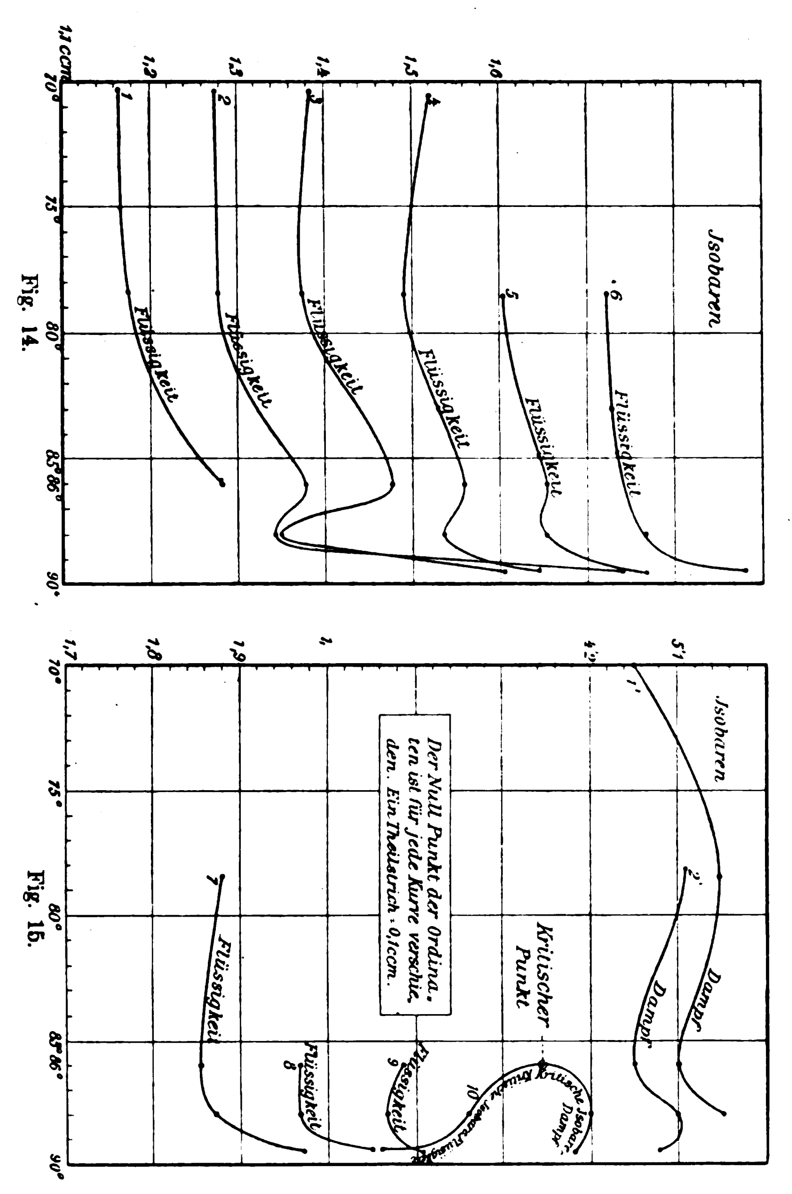


Fig. 14.

Fig. 15.

welcher sich im Zähler befindet, fast denselben Wert beibehält, solange der auf die Kurve 89·6° bezogene Faktor $X - s$ ungefähr die Hälfte von dem der Kurve 88° entsprechenden Werte ist.

Die der Änderung des spezifischen Volums des Dampfs und der Flüssigkeit entsprechenden Kurven den Isothermen entlang sind die ebenen, zur Ebene *VOP* gelegten parallelen Schnitte einer gewissen im Raume *PVT* gelegenen Ebene.

Die zur Ebene *VT* parallelen Schnitte, d. h. die Isothermen, ändern sich dagegen in vollständig kontinuierlicher Weise und stellen deutlich die doppelten Falten der Oberfläche klar.

Die Gestalt dieser Isobaren ist in der Zeichnung der Fig. 14 und 15 dargestellt, wo die auf die Flüssigkeit und auf den Dampf sich beziehenden Isobaren eingezeichnet sind. Diese Isobaren bilden im allgemeinen für den Dampf und die Flüssigkeit zwei getrennte Kurven. Nur die kritische Isobare ist eine einzige Kurve für Flüssigkeit und Dampf. Diese Isobare hat daher im kritischen Punkte eine zu *OV* parallele Tangente.

VII. Die Linien von J. Willard Gibbs und Konowalow.

§ 1. Der indifferente Punkt oder der Punkt von Gibbs und Konowalow.

Die bisher angeführten Resultate beziehen sich auf die Gruppe Kohlensäuregas und Schwefeldioxyd. Sie wiederholen sich fast genau bei der Gruppe Kohlensäuregas und Methylchlorid.

In der That finden wir in jeder dieser Gruppen dieselben Verhältnisse.

I. Die kritischen Temperaturen der Bestandteile sind sehr weit voneinander entfernt:

1. Gruppe. Kohlensäuregas 31·4°, Schwefeldioxyd 156°.

2. Gruppe. Kohlensäuregas 31·4°, Methylchlorid 143°.

II. Die kritischen Drucke der Bestandteile sind dagegen einander sehr nahe:

1. Gruppe. Kohlensäuregas 73°, Schwefeldioxyd 78·9°.

2. Gruppe. Kohlensäuregas 73°, Methylchlorid 65°.

III. Die kritische Temperatur eines beliebigen Gemisches ist immer zwischen den kritischen Temperaturen der Komponenten gelegen.

IV. Der kritische Druck eines beliebigen Gemisches ist immer höher als der kleinere der kritischen Drucke der Komponenten und wird, für gewisse Gemische, höher als der grössere.

V. Die Projektion der kritischen Linie zeigt in beiden Fällen einen Punkt der maximalen Ordinate, welcher scheinbar auf dieser Projektion

gelegen ist. Die Projektion der kritischen Linie hat daher in beiden Fällen scheinbar dieselbe Gestalt.

VI. Die Spannungskurven des gesättigten Dampfs der Komponenten sind in beiden Fällen sehr weit voneinander entfernt. Die scheinbaren Konturen der beiden Grenzflächen der Ebene *TOP* haben ganz analoge Gestalt.

VII. Die Öffnungen der Grenzlinien sind in den entsprechenden Gebieten fast gleich.

VIII. Die Orte der Punkte der maximalen Abscisse und die Orte der kritischen Taupunkte haben in den beiden Zeichnungen dieselbe Lage und dieselbe Gestalt. Die Zeichnungen der Genzlinien haben im allgemeinen dasselbe Aussehen.

Alle diese Beziehungen bedingen analoge Formen für die Grenzflächen. Folglich leitet man von der Grenzfläche die wichtigsten Resultate über die Verflüssigung eines Gemisches von zwei Gasen ab.

Wir haben uns nun gefragt, welches die Gestalt dieser Fläche sein würde, wenn die beiden Druckkurven des gesättigten Dampfs der Komponenten sehr nahe bei einander gelegen wären.

Die Gruppe Methylchlorid und Schwefeldioxyd stellt diesen Fall genau dar. Wir haben daher diese letztere Gruppe untersucht und sieben Grenzlinien entsprechend den folgenden Konzentrationen konstruiert:

$$X_1 = 0{\cdot}2992,$$
$$X_2 = 0{\cdot}4343,$$
$$X_3 = 0{\cdot}5615,$$
$$X_4 = 0{\cdot}6810,$$
$$X_5 = 0{\cdot}7927,$$
$$X_6 = 0{\cdot}8993,$$
$$X_7 = 0{\cdot}9561.$$

Die Haupteigenschaft, welche diese Gruppe von der vorigen Gruppe unterscheidet, findet sich bei der Untersuchung der scheinbaren Kontur der Grenzfläche in der Ebene *TOP*. Diese scheinbare Kontur hat keine besondere Gestalt mehr bei den beiden Spannungskurven des gesättigten Dampfs der Fluida 1 und 2 und bei der Projektion der kritischen Linie. Es kommt sogar vor, dass alle oder ein Teil dieser Linien nicht mehr der scheinbaren Kontur angehören. Im Gegenteile, diese scheinbare Kontur umfasst die Projektion der beiden besonderen Linien der Grenzfläche, welche den Namen: Linien von Gibbs und Konowalow führen.

Diese Linien von Gibbs und Konowalow sind die geometrischen

Orte der Punkte von Gibbs und Konowalow. Es ist wichtig, letztere zu definieren.

Betrachten wir z. B. die Grenzlinie des Gemisches, dessen mittlere Konzentration:

$$X_3 = 0{\cdot}56150$$

ist. Bei der Temperatur 110° erscheint der Flüssigkeitstropfen bei einem Drucke von 36 Atm. Die Koordinaten des Taupunkts sind daher:

$$T = 110^{\circ} \qquad P = 36.$$

Bei eben dieser Temperatur liegt der Siedepunkt bei einem Drucke von 39·4 Atm. Die Koordinaten des Siedepunkts sind:

$$T = 110^{\circ} \qquad P = 39{\cdot}4.$$

Zwischen dem Taupunkte und dem Siedepunkte beobachtet man einen Druckunterschied von 3·4 Atm. Dieser Druckunterschied zwischen zwei entsprechenden Punkten einer und derselben Grenzlinie beträgt kaum $^1/_{10}$ von demjenigen der vorhergehenden Gruppen. Die Grenzlinien sind viel weniger offen. — Bei der Temperatur 123·6° ist de Druck des Taupunkts 46·2 Atm.

Dieser Punkt hat die Koordinaten:

$$T = 123{\cdot}6^{\circ} \qquad P = 46{\cdot}2.$$

Die Koordinaten des Siedepunkts sind:

$$T = 123{\cdot}6^{\circ} \qquad P = 48{\cdot}6.$$

Der Druckunterschied zwischen dem Taupunkte und dem Siedepunkte ist nicht mehr als 2·4 Atm. Die beiden Zweige der Grenzlinie nähern sich einander.

Bei der Temperatur 132° hat der Taupunkt die Koordinaten $T = 132^{\circ}$ $P = 55{\cdot}3$.

Der Siedepunkt:

$$T = 182^{\circ} \qquad P = 55{\cdot}3.$$

Der Siedepunkt und der Taupunkt fallen zusammen.

Die Taulinie und die Siedelinie haben einen gemeinsamen Punkt.

Ein gemeinsamer Punkt dieser beiden Linien fand sich auch bei der Untersuchung der vorigen Gruppen, aber es war nicht der kritische Punkt. Er war charakterisiert durch die Gleichheit der spezifischen Volume der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfs; die entsprechende Temperatur war die kritische Temperatur, und die Kondensation verlief auf eine eigentümliche Weise, die wir die kritische Kondensation genannt haben.

Hier sind unter ein und demselben Drucke die spezifischen Volume des gesättigten Dampfs und der gesättigten Flüssigkeit sehr verschieden. Ihr Verhältnis ist folgendes:



$$\frac{\text{Spezifisches Volum des Dampfs}}{\text{Spezifisches Volum der Flüssigkeit}} = \frac{9.8}{2.9}.$$

Die Kondensation eines Gemisches bei der Temperatur 132° bietet durchaus nicht die Eigentümlichkeiten der kritischen Kondensation; sie hat im Gegenteile alle Merkmale einer normalen Kondensation, denn die flüssige Phase wächst allmählich bis zum Momente, in welchem man eine kleine Dampfblase im oberen Ende der Röhre erhält. Die Temperatur 132° ist weit entfernt von der kritischen Temperatur, die bei dem betrachteten Gemische 146° ist.

Das spezifische Merkmal dieser Kondensation ist die Konstanz des Drucks während der Abnahme des Gesamtvolums. Dieser Druck ist unabhängig von den respektiven Mengen der beiden koëxistierenden Phasen. Bei derselben Temperatur und unter demselben Drucke ist das System im Gleichgewichte, welches auch sein Volum sei. Das doppelte Gemisch ist daher in einem Zustande des indifferenten Gleichgewichts. Unter diesen Bedingungen fordert die Thermodynamik[1]), dass die Konzentrationen S und s der Flüssigkeit und des Dampfs miteinander immer identisch und gleich der mittleren Konzentration $\mathbf{X}_3$ des fraglichen Gemisches sind.

Mit anderen Worten, das Gemisch von der Temperatur 132° verhält sich wie eine einzige Flüssigkeit. Es hat einen maximalen Druck des gesättigten Dampfs gleich 55·3 Atm.

Der Punkt der Grenzlinie Nr. 3 mit den Koordinaten $T = 132°$ $P = 55.3$ wird der indifferente Punkt genannt. Man nennt ihn auch den Punkt von Gibbs und Konowalow. Die Berechtigung dieser zweiten Bezeichnungweise wird sich im Verlaufe dieses Kapitels ergeben.

Bei der Temperatur 138·8° hat der Taupunkt die Koordinaten

$$T = 138.8° \qquad P = 50.5,$$

der Siedepunkt:

$$T = 138.8° \qquad P = 61.$$

Die Siedelinie und die Taulinie trennen sich von neuem, diese letztere bleibt dann immer unterhalb der Taulinie. Da es übrigens keinen anderen Punkt von Gibbs und Konowalow zwischen 132° und 138·8° giebt, so folgt daraus, dass im Punkte von Gibbs die Taulinie und die Siedelinie sich nicht schneiden. Sie sind in diesem Punkte tangent.

Dieses bei den Gemischen von Methylchlorid und Schwefeldioxyd experimentell nachgewiesene Resultat ist ganz allgemein. Die Theorie

[1]) Traité élémentaire de mécanique chimique 4, 1—5.



lehrt, dass im Punkte von **Gibbs** und **Konowalow** die Taulinie und die Siedelinie **sich niemals schneiden**[1]).

Bei der Temperatur 144·4° hat der Taupunkt die Koordinaten:

$T = 144{\cdot}4^0 \qquad P = 63{\cdot}8$

der Siedepunkt: $T = 144{\cdot}4^0 \qquad P = 66{\cdot}4.$

Die Differenz der Drucke ist grösser als die vorhergehende Differenz. Die Grenzlinie öffnet sich noch mehr.

Schliesslich bei 146° sind die Koordinaten folgende:

Taupunkt: $T = 146^0 \qquad P = 65.$

Siedepunkt: $T = 146^0 \qquad P = 67{\cdot}2.$

Dieser letzte Siedepunkt ist der kritische Punkt. Es giebt daher auch einen zweiten Taupunkt, diesem der Taulinie und der Siedelinie gemeinsamen Punkte sind wir schon in den früheren Gruppen begegnet.

Dieser letzte Punkt gehört der kritischen Linie an; Flüssigkeit und Dampf haben hier dasselbe spezifische Volum. Man sieht, wie sehr er von dem Punkte von **Gibbs** und **Konowalow** verschieden ist.

§ 2. Die Linien von Gibbs und Konowalow. Die scheinbare Kontur der Grenzfläche.

Nachdem wir den Punkt von **Gibbs** und **Konowalow** jetzt definiert haben, wollen wir die Gemische von Methylchlorid und Schwefeldioxyd betrachten, deren Konzentration ungefähr dieselbe wie die des Gemisches Nr. 3 ist. Diese verschiedenen Gemische werden Grenzlinien haben, welche die Punkte von **Gibbs** ergeben. Diese Punkte bilden daher im Raume einen geometrischen Ort, welcher eine **Linie von Gibbs und Konowalow** sein wird. Diese der Grenzfläche angehörende Linie ist eine gemeinsame Linie der Taufläche und der Siedefläche.

Nachdem, was wir oben in Bezug auf den Punkt von **Gibbs** gesagt haben, schneiden sich die Tau- und Siedeflächen der ganzen Linie von **Gibbs** und **Konowalow** entlang nicht. Sie sind im ganzen Verlaufe dieser Linie tangent.

Es ist wichtig zu wissen, wie diese Linie von **Gibbs** und **Konowalow** auf der Grenzebene gefunden wird.

Das Gemisch Nr. 1 von der Konzentration $X_4 = 0{\cdot}29922$ giebt keinen **Gibbs**schen Punkt.

Für das Gemisch Nr. 2 von der mittleren Konzentration $X_2 = 0{\cdot}4343$ erhalten wir einen ähnlichen Punkt, der genau auf der kritischen

[1]) **Duhem**, Traité élémentaire de mécanique chimique 4, 121.

Linie gelegen ist (siehe Fig. 16). Dieser Punkt ist gleichzeitig ein Gibbsscher und ein kritischer Punkt. Die physikalischen Bedingungen zur Beobachtung dieses Punkts sind die folgenden.

1. Zu keiner Zeit kann man in der Röhre zwei Phasen im Gemische unterscheiden.

2. Genau in dem Augenblick, wo die Bedingungen realisiert sind, beobachtet man bei einer leichten Bewegung des Rührers sehr deutliche longitudinale, wellenförmige Schlieren ohne Nebelbildung; die geringste Druckänderung in irgend welchem Sinne bewirkt, dass diese Erscheinung sofort verschwindet.

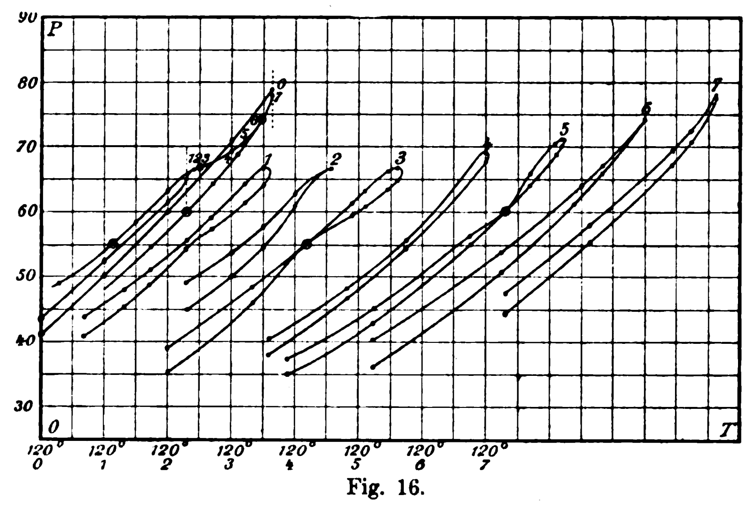


Fig. 16.

Duhem nennt diesen Punkt den Durchgangspunkt, und die entsprechende Grenzlinie die Durchgangslinie; er rechtfertigt diese Bezeichnungsweise, indem er folgendes Theorem aufstellt.

Theorem. Die Grenzlinie, welche die kritische Linie im Durchgangspunkte wiedertrifft, macht in diesem Punkte eine Biegung. Die gemeinsame Tangente zur Taulinie und zur Siedelinie fällt zusammen mit der gemeinsamen Tangente zur kritischen Linie und zur Linie von Gibbs und Konowalow.

Die Linie von Gibbs und Konowalow geht daher von der kritischen Linie im Durchgangspunkte aus, wie in der Zeichnung zu Nr. 2 (Gruppe *O* Fig. 16) angegeben ist. Dieser, der Grenzlinie Nr. 2 angehörende Punkt entspricht der mittleren Konzentration $\mathbf{X}_2 =$ 0·4343. Wenn man, von dieser Konzentration ausgehend, andere mehr und mehr konzentriertere betrachtet, so ergeben die diesen Konzentrationen entsprechenden Linien die Punkte von Gibbs, welche bei immer

kleiner werdenden Temperaturen und Drucken auftreten. Hieraus folgt, dass die Linie von Gibbs und Konowalow von der kritischen Linie tangential ausgeht, dann allmählich auf der Grenzfläche von rechts nach links aufsteigt bis zu dem Momente, wo die Konzentration gleich der ist, bei welcher der Punkt von Gibbs und Konowalow nicht mehr auftritt.

Zum Beispiel hat die Grenzlinie Nr. 4, entsprechend der mittleren Konzentration $X_4 = 0{\cdot}6810$, keinen Gibbsschen Punkt, zum wenigsten nicht im Beobachtungsgebiete. Das Gemisch, bei welchem dieser Punkt in diesen Grenzen nicht mehr auftritt, hat daher eine Zusammensetzung zwischen X_3 und X_4.

Auf der Grenzlinie Nr. 5, entsprechend der mittleren Konzentration $X_5 = 0{\cdot}7927$ tritt der Gibbssche Punkt wieder auf, und man findet einen auf der kritischen Linie und auf der Grenzlinie Nr. 6, entsprechend der Konzentration $X_6 = 0{\cdot}89933$, gelegenen, neuen Durchgangspunkt. Dieser Punkt ist durch die Zahl 6 in der graphischen Darstellung der Grenzlinien bezeichnet (Fig. 16).

Es existiert also für die Gruppe Methylchlorid und Schwefeldioxyd eine zweite Linie von Gibbs und Konowalow. Ihr Anfangspunkt liegt links auf der Grenzlinie, deren Konzentration zwischen X_4 und X_5 ist. Im Gegensatz zu der ersten Gibbsschen Linie steigt diese andauernd auf der Grenzfläche von links nach rechts bis zu dem Momente, wo sie die kritische Linie im zweiten Durchgangspunkte, deren Lage weiter unten angegeben ist, tangential berührt.

Die erste dieser Gibbsschen Linien liegt in der Projektion über der Kurve der Drucke des gesättigten Dampfs von Methylchlorid; die zweite liegt unterhalb der Drucke des gesättigten Dampfs von Schwefeldioxyd. Für die erste Linie treten die Punkte von Gibbs und Konowalow infolge einer dauernden besonders der Taulinie zukommenden Deformation auf. Für die zweite infolge einer dauernden der Siedelinie zukommenden Deformation.

Die Form der Figur bestätigt für jede dieser Linien das folgende von Duhem[1]) aufgestellte Theorem:

„Eine Linie von Gibbs und Konowalow kann keinen Teil der kritischen Linie, deren Projektion auf der Ebene *TOP* von links nach rechts abfällt, berühren."

Schliesslich hat Duhem eine Eigenschaft der Gibbs- und Konowalowschen Linien angegeben, welche wir im Anfange dieses Kapitels

[1]) Traité mécanique chimique 4, 129.



erwähnt, aber bis jetzt noch nicht nachgewiesen haben: dass jede Linie von Gibbs und Konowalow einen Teil der scheinharen Kontur der Grenzfläche auf der Ebene *TOP* bildet.

Er hat folgende Theoreme aufgestellt:

I. Damit ein Punkt, welcher weder den Druckkurven des gesättigten Dampfs von zwei Flüssigkeiten, noch der kritischen Linie angehört, ein Punkt der scheinbaren Kontur der Siedefläche auf der Ebene *TOP* sei, ist es notwendig, dass er die Projektion eines gemeinsamen Punkts auf der Siedefläche oder auf der Taufläche ist.

II. Damit ein solcher Punkt ein Punkt der scheinbaren Kontur der Taufläche ist, muss er die Projektion eines gemeinsamen Punkts der Tau- und der Siedefläche sein.

III. Eine gemeinsame Linie der Siede- und Taufläche, welche weder die kritische Linie, noch irgend eine Druckkurve des gesättigten Dampfs der beiden Flüssigkeiten ist, wird, auf die Ebene *TOP* projiziert, einer Linie folgen, welche einen Teil der scheinbaren Kontur jeder der beiden Flächen, nämlich der Tau- und Siedeflächen bildet.

Die Projektion auf die Ebene *TOP* einer jeden Linie von Gibbs und Konowalow bildet einen Teil der äusseren Kontur der Grenzfläche auf dieser Ebene.

Wir haben gesehen, dass in jedem Punkte einer Linie von Gibbs und Konowalow die Tau- und Siedefläche eine gemeinsame Tangentialebene haben.

Aus dem eben Gesagten folgt, dass diese gemeinsame Tangentialebene senkrecht auf der Ebene *TOP* steht.

Dies ist eine Eigenschaft, welche die Linie von Gibbs und Konowalow und die kritische Linie gemeinsam haben.

Für die Gruppe Methylchlorid und Schwefeldioxyd ergeben sich aus einer Betrachtung der graphischen Darstellung der Grenzlinien folgende Resultate:

1. Die kritische Temperatur eines Gemisches von beliebiger Konzentration liegt immer zwischen den kritischen Temperaturen der beiden Komponenten.

2. Der kritische Druck eines Gemisches von beliebiger Konzentration liegt immer zwischen den kritischen Drucken der beiden Komponenten.

Aus diesen beiden Resultaten ergiebt sich, dass die Projektion der kritischen Linie weder einen Punkt der maximalen oder mini-

malen Abscisse, noch einen Punkt der maximalen oder minimalen Ordinate darstellt.

Die Gruppe *O* der Fig. 16 stellt die beiden Linien von Gibbs und Konowalow, die Druckkurven des gesättigten Dampfs der beiden Flüssigkeiten und die kritische Linie dar.

Diese letztere geht aus vom kritischen Punkte des Methylchlorids und durchläuft den Weg 1, 2, 3 ... 7 bis zum kritischen Punkte des Schwefeldioxyds. Die beiden äussersten Linien sind die Linien von Gibbs und Konowalow: die eine geht aus vom Punkte 2, die andere vom Punkte 6. Die beiden inneren Kurven, die von der Axe *OP* ausgehen, sind die Druckkurven des gesättigten Dampfs der beiden Flüssigkeiten.

Die höchste Kurve, welche auf Methylchlorid bezogen ist, bildet keinen Teil der scheinbaren Kontur der Grenzfläche auf der Ebene *TOP*. Die niedrigste, welche auf Schwefeldioxyd bezogen ist, bildet einen Teil dieser scheinbaren Kontur vom Berührungspunkte mit der kritischen aus bis zu dem kritischen Punkte von Schwefeldioxyd.

Die Projektion der kritischen Linie bildet einen Teil der scheinbaren Kontur von dem ersten mit der Zahl 2 bezeichneten Durchgangspunkte bis zum kritischen Punkte des Schwefeldioxyds; der zwischen dem ersten Durchgangspunkte und dem kritischen Punkt des Methylchlorids enthaltene Bogen dieser Projektion gehört nicht dieser scheinbaren Kontur an.

Die Projektionen der beiden Linien von Gibbs und Konowalow bilden einen Teil der äusseren Kontur der Grenzfläche, die obere Linie von ihrem Ausgangspunkte bis zu dem Durchgangspunkte Nr. 2, wo sie sich tangential von der Projektion der kritischen Linie entfernt, die andere Linie von ihrem Ausgangspunkte bis zum Durchgangspunkte Nr. 6, wo sie sich tangential von der Projektion dieser selben Linie entfernt.

Die Projektionen der verschiedenen Grenzlinien fallen alle zwischen die Projektionen der beiden Linien von Gibbs und Konowalow und die Projektion der kritischen Linie, mit Ausnahme von Nr. 7, von welcher der obere Teil der Projektion zwischen der Projektion der kritischen Linie und der Projektion der Grenzfläche in der Ebene $X = 1$ gelegen ist. Die Undeutlichkeit der Figur, die daraus erfolgen würde, verbietet uns, diese Grenzlinien an ihrem richtigen Orte darzustellen. In der Fig. 16 sind sie in ihrer richtigen Reihenfolge parallel mit sich selbst nach rechts verschoben worden. Für eine jede derselben ist die Abscisse 120° mit einer entsprechenden Nummer bezeichnet. Die Einteilungen der Koordinaten haben die Werte resp. 5° und 5 Atmosphären.

§ 3. Rechtfertigung der Bezeichnungsweise des indifferenten Punkts von Gibbs und Konowalow. Indifferenter Zustand bei einer gegebenen Temperatur. Erstes Theorem von Gibbs und Konowalow.

Die Bezeichnung „indifferente Punkte“, welche wir diesen besonderen Punkten bei der Untersuchung von Methylchlorid—Schwefeldioxyd gegeben haben, rechtfertigt sich durch die einfache Thatsache der Indifferenz der Gleichgewichtszustände. Sehen wir nun, weshalb wir diesen Punkten den Namen: Punkte von Gibbs und Konowalow gegeben haben, und den geometrischen Orten, welche sie auf der Grenzfläche beschreiben, den Namen: Linien von Gibbs und Konowalow. Wir werden noch Gelegenheit finden, uns über die Eigenschaften dieser Punkte und dieser Linien zu verbreiten und ihre Natur genauer anzugeben.

Wie wir im Kapitel V gesagt haben, sind in jedem bivarianten Systeme, bei gegebener Temperatur und gegebenem Drucke, die Konzentrationen S und s der beiden koëxistierenden Phasen, Flüssigkeit und Dampf, bestimmt. Aber dieses bedeutet keineswegs, dass diese Determination eine eindeutige sei, und dass bei einer gegebenen Temperatur und einem gegebenen Drucke nur ein einziger durch einen einzigen Wert von S und einen einzigen Wert von s bestimmter Gleichgewichtszustand möglich sei.

Diesen Fall einer eindeutigen Determination, den einfachsten von allen, findet man bei den beiden ersten untersuchten Gruppen; eine vom Punkte TP gezogene Parallele zu PS, welcher im Inneren der scheinbaren Kontur der Grenzfläche (Fig. 3) gelegen ist, berührt diese Fläche in zwei und nur zwei Punkten, von denen der eine der Taufläche, und der andere der Siedefläche angehört. Die beiden koexistierenden Phasen, welche miteinander im Gleichgewicht sein können, haben immer eine einzige Konzentration S für die Flüssigkeit und s für den Dampf, was immer auch die mittlere Konzentration des Gemisches, welches die beiden Phasen bei der gegebenen Temperatur und bei dem gegebenen Drucke bildet, sei.

Anders verhält es sich bei der dritten Gruppe. In einem bivarianten Systeme, wie die beiden ersten, sind die Zusammensetzungen S und s der beiden im Gleichgewichte koëxistierenden Phasen bestimmt, aber diese Zusammensetzung ist nicht mehr eindeutig.

Betrachten wir einen auf die dritte Gruppe sich beziehenden Schnitt der Grenzfläche durch eine Ebene $T =$ konstant. Untersuchen wir nun, was in der Umgebung der Linie von Gibbs und Konowalow vorgeht. Nehmen wir in der Ebene TOP einen Punkt auf der Geraden $T =$

konstant. Dieser Punkt sei in der Nähe der Projektion der oberen Linie von Gibbs und Konowalow und im Inneren der scheinbaren Kontur der Grenzfläche (Gruppe O, Fig. 16).

Ziehen wir durch diesen Punkt eine Parallele zu *OS*, so berührt diese Parallele die Grenzfläche in vier Punkten; zwei liegen in der Taufläche, zwei in der Siedefläche.

Wenn wir die Lage dieser Punkte auf der zu ***POS*** parallelen Ebene einzeichnen, so werden wir vier auf ein und derselben Ordinate gelegene Punkte, entsprechend der Abscisse ***P***, haben. Diese vier Punkte sind in der folgenden Reihenfolge angeordnet (Fig. 17):

1. Ein Schnittpunkt mit der Siedefläche. Die mittlere Konzentration der Siedelinie, welche durch diesen Punkt geht, ist *S*.

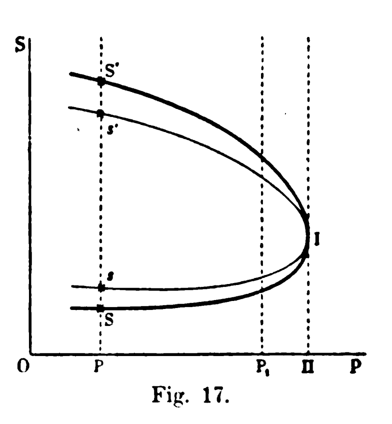


Fig. 17.

2. Ein erster Schnittpunkt mit der Taufläche. Die mittlere Konzentration der Taulinie, welche durch diesen Punkt geht, ist *s*. Sie ist übrigens grösser als *S*.

3. Ein zweiter Schnittpunkt mit der Taufläche. Die mittlere Konzentration der Taulinie, welche durch diesen Punkt geht, ist *s'*.

4. Ein zweiter Schnittpunkt mit der Siedefläche. Die mittlere Konzentration der Siedelinie, welche durch diesen Punkt geht, ist *S'*.

Bei der Temperatur ***T*** und unter dem Drucke ***P*** kann man für das doppelte Gemisch Methylchlorid und Schwefeldioxyd zwei Systeme von zwei verschiedenen Gleichgewichtszuständen haben.

Erstes System. 1. Ein Gleichgewichtszustand, in welchem die Konzentration der flüssigen Phase *S*, die Konzentration des Dampfes ***s*** ist. 2. Ein Gleichgewichtszustand, in welchem die Konzentration der flüssigen Phase *S'*, die Konzentration der Dampfphase *s'* ist.

Zweites System. 1. Ein Gleichgewichtszustand, in welchem die Konzentration der flüssigen Phase *S*, die Konzentration der Dampfphase *s'* ist. 2. Ein Gleichgewichtszustand, in welchem die Konzentration der flüssigen Phase *S'*, die Konzentration der Dampfphase *s* ist.

Diese beiden Systeme schliessen sich offenbar gegenseitig aus, nur eins von beiden kann angenommen werden, und der Versuch könnte unmöglich zu einer Entscheidung führen.

Glücklicherweise ist es möglich, die Frage durch theoretische Über-

legungen zu lösen. Duhem[1]) hat in der That aus der allgemeinen Untersuchung der Gleichgewichtsbedingungen eines doppelten Gemisches folgendes abgeleitet:

Theorem: Wenn die doppelten Gemische, welche bei einer gegebenen Temperatur und unter einem gegebenen Drucke zwei Körper bilden, zwei verschiedene Gleichgewichtszustände bilden können, entsprechend den verschiedenen Konzentrationen der beiden vorhandenen Schichten, so sind die beiden Schichten, welche den einen dieser Zustände bilden, resp. konzentrierter als die beiden Schichten, welche den anderen bilden.

Dieses Theorem zeigt, dass das zweite oben angeführte System nicht annehmbar ist.

Die beiden Gleichgewichtszustände werden daher derart sein, dass der Konzentration S der flüssigen Phase die Konzentration s der Dampfphase entspricht, und der Konzentration S' der Flüssigkeit, die Konzentration s' des Dampfs.

Es ist interessant zu bemerken, dass für den ersten Gleichgewichtszustand die Konzentration der Flüssigkeit geringer, in dem zweiten Zustande die Konzentration der Flüssigkeit grösser als die des Dampfs ist. Es ist dieser zweite Fall, welchen wir bei der Untersuchung der beiden ersten Gruppen angetroffen haben, und welcher ihre Gleichgewichtszustände charakterisiert.

Es bestehen übrigens unendlich viele Gemische von verschiedenen mittleren Konzentrationen zwischen den beiden Grenzen X_α und X_β, die den ersten Gleichgewichtszustand bilden können, und unendlich viele Gemische von den mittleren Konzentrationen zwischen zwei neuen Grenzen $X_{\alpha'}$ und $X_{\beta'}$, die den zweiten Gleichgewichtszustand bilden können.

Aus dem vorhergehenden Theorem, welches die Gleichgewichtszustände fixiert hat, ergiebt sich diese Folgerung:

Wenn die Gesamtmengen $\mathfrak{M}_1$ und $\mathfrak{M}_2$ einer jeden Komponente gegeben sind, so wird man, ohne Zweideutigkeit, dasjenige der beiden Gleichgewichtssysteme erkennen, unter welchen sich das System bei gegebener Temperatur und bei gegebenem Drucke darbieten wird.

Man hat, wenn man die früher benutzten Bezeichnungen beibehält, folgende Identitäten:

---

[1]) Loc. cit. 4, 12.

$$\left.\begin{aligned} M_1 + m_1 &= \mathfrak{M}_1, \\ M_2 + m_2 &= \mathfrak{M}_2, \\ M_1 S - M_2 (1 - S) &= 0. \\ m_1 s - m_2 (1 - s) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Diese vier Beziehungen werden es uns ermöglichen m_1, m_2, M_1, M_2 als Funktionen von $\mathfrak{M}_1$, $\mathfrak{M}_2$, S und s zu bestimmen. $\mathfrak{M}_1$ und $\mathfrak{M}_2$ sind durch die Hypothese gegeben. Die Werte von S und s sind durch die Zeichnung der Grenzlinien bestimmt, wie man im Kapitel V gesehen hat.

Man wird also zwei Systeme mit diesen Werten von S und s erhalten. Man weiss, wie man die Werte S und s gemäss des angegebenen Theorems (S. 340) verbinden muss. Das System dieser Werte, welches man verwerfen muss, lässt sich aus dem Systeme der Beziehungen (1) zwischen M_1 und M_2, resp. m_1 und m_2 erkennen, deren negative Werte offenbar unannehmbar sind.

Duhem[1]) hat unter anderem gezeigt, dass jeder der beiden verschiedenen Gleichgewichtszustände, entsprechend den verschiedenen Konzentrationen der beiden vorhandenen Phasen, welche bei einer und derselben Temperatur und unter einem und demselben Drucke auftreten können, ein Zustand des stabilen Gleichgewichts ist.

Wenn wir auf dieser selben Geraden $T =$ konst. einen Punkt M_1 betrachten, entsprechend einem Werte P_1 grösser als P, so treten dieselben Erscheinungen ein. Die von dem Punkte M_1 gezogene Parallele zu OS schneidet die Grenzlinie immer in vier Punkten, aber die beiden Punkte S_1 und s_1 steigen, indem sie sich einander nähern, die Punkte S_1' und s_1 sinken, wenn deren Abstand sich vermindert.

Die Punkte S, s, S', s' beschreiben daher Kurven, welche nichts anderes sind, als die Schnitte der Grenzfläche der Ebene $T =$ konst., und welche sich in einem Punkte 1 einer gewissen Ordinate und der Abscisse 2 treffen.

Im Punkte I haben die Schnitte der Taufläche und der Siedefläche eine und dieselbe zu OS parallele Tangente. Dieser Punkt 1 ist nichts anderes als der indifferente Punkt oder der Punkt von Gibbs und Konowalow.

Es ist leicht, die physikalischen Bedingungen, welche diesen Punkt 1 charakterisieren, zu bestimmen. Man sieht in der That, dass, wenn wir von einem gewissen Druckwerte P ausgehen, sich in dem Masse, wie wir uns dem Drucke 2 nähern, die Konzentrationen Ss, $S's'$ bestrebt

[1]) Loc. cit. 4, 30.

sind, untereinander gleich zu werden. Bei der Temperatur T und unter dem Drucke Π giebt das Gemisch eine flüssige und eine Dampfphase, von einer und derselben Konzentration X. Diese Konzentration X ist die mittlere Konzentration der Grenzlinie, welche den betrachteten Punkt von Gibbs und Konowalow ergiebt. Diese Resultate bilden die experimentelle Bestätigung der thermodynamischen Theorie, welche wir im ersten Paragraphen dieses Kapitels, bei Gelegenheit der Definition (Seite 332) des indifferenten Punkts angeführt haben.

Bei der Temperatur T bestehen, solange der Druck niedriger als Π ist, unendlich viele Gemische von verschiedenen mittleren Konzentrationen, welche zwei koëxistierende Phasen von den Konzentrationen S und s bilden können. Es besteht eine zweite Unendlichkeit von Gemischen, welche zwei koëxistierende Phasen von der Konzentration S' und s' bilden. Oberhalb des Druckes Π, bei welchem die Konzentrationen Ss und $S's'$ identisch werden, ist eine Trennung in zwei verschiedene Phasen für irgend ein beliebiges Gemisch unmöglich. Das System bildet in diesem betrachteten Falle immer eine homogene Flüssigkeit.

Der Druck Π ist daher der grösste Druck unter allen denen, bei welchen bei der Temperatur T die Trennung eines beliebigen Gemisches in zwei Phasen möglich ist. Dieser Satz wurde zum erstenmal von J. Willard Gibbs[1]) in folgender Form ausgesprochen:

Theorem: „Wenn bei einer bestimmten Temperatur T ein Druck Π vorhanden ist, bei welchem die beiden Phasen eines doppelten Gemisches dieselbe Konzentration haben, so ist dieser Druck ein maximaler oder minimaler unter denjenigen, welche bei der Temperatur T die Trennung eines beliebigen Gemisches von zwei Stoffen in zwei Phasen gestatten“.

Dieses Theorem ist später von Konowalow[2]) wieder aufgestellt worden.

Indem wir die Linie von Gibbs und Konowalow, deren Projektion oberhalb der Druckkurve des gesättigten Dampfes von Methylchlorid liegt, erörtert haben, so haben wir den Fall, in welchem der Druck Π ein Maximum ist.

Betrachten wir jetzt die zweite Linie von Gibbs und Konowalow, deren Projektion unterhalb der Kurve des gesättigten Dampfs von Schwefeldioxyd gelegen ist. Wir nehmen einen Punkt M bei der Tem-

[1]) Equilibrium of heterogenous substances: Trans. Acad. Connect. **3**, 155 (1875). — Thermodynamische Studien 117.

[2]) Wied. Ann. **4**, 48 (1889).

peratur T im Inneren der scheinbaren Kontur der Grenzfläche und in der Nähe der Protektion der Gibbsschen Linie. Ziehen wir eine zu OS parallele Linie durch diesen Punkt, so trifft diese Parallele die Grenzfläche in vier Punkten, welche in folgender Reihenfolge angeordnet sind: (Fig. 18).

1. Ein Punkt s auf der Taufläche.
2. Ein Punkt S auf der Siedefläche.
3. Ein zweiter Punkt S' auf der Siedefläche.
4. Ein zweiter Punkt s' auf der Taufläche.

Wie im Vorhergehenden, geht aus der Theorie hervor, dass die zwei möglichen Gleichgewichtszustände die folgenden sind:

1. Eine Flüssigkeit von der Konzentration S in Gegenwart eines Dampfs von der Konzentration s.

2. Eine Flüssigkeit von der Konzentration S' in Gegenwart eines Dampfs von der Konzentration s'. Im ersten Gleichgewichtszustande wird die Flüssigkeit eine grössere Konzentration als der Dampf haben; das sind die Verhältnisse, wie sie sich in den beiden ersten untersuchten Gruppen darstellen.

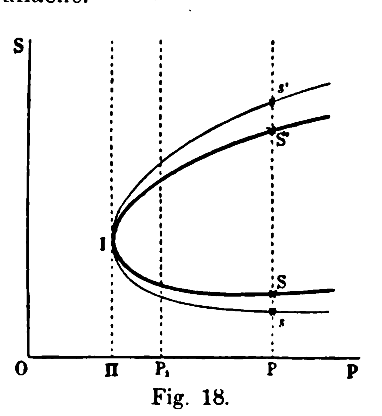


Fig. 18.

Für den zweiten Gleichgewichtszustand hat die Flüssigkeit eine niedrigere Konzentration als der Dampf.

Wenn sich der Punkt M der Projektion der Linie von Gibbs und Konowalow nähert, d. h. wenn der Druck abnimmt, so beschreiben die Punkte s, S, S', s' jeder eine Kurve. Diese Kurven laufen in einem Punkte I, der auf der zweiten Linie von Gibbs und Konowalow gelegen ist, zusammen und haben in diesem Punkte eine und dieselbe, zu OS parallele Tangente, deren Abscisse Π ist (Fig. 18).

In dem Masse, wie der Druck abnimmt, haben die Konzentrationen im Gleichgewichtszustande das Bestreben, identisch zu werden und auch identisch mit den Konzentrationen des zweiten Gleichgewichtszustands. Diese Bedingung ist im Punkte I, welcher der indifferente Punkt oder der Punkt von Gibbs und Konowalow ist, verwirklicht.

Wenn bei der Temperatur T der Druck geringer wird als Π, so kann kein Gemisch von Methylchlorid und Schwefeldioxyd zwei koexistierende Phasen von Flüssigkeit und Dampf bilden. Alle diese Gemische befinden sich im homogenen Dampfzustande.

Daher ist bei der Temperatur T der Druck Π, bei welchem die beiden Phasen eines binären Gemisches dieselbe Konzentration haben, der kleinste Druck unter all denjenigen, welche bei der Temperatur T, die Trennung eines beliebigen Gemisches in zwei Phasen gestatten. Dies ist die andere Seite des Theorems von Gibbs und Konowalow.

Aus der Gestalt der Grenzfläche der Gruppe Methylchlorid und Schwefeldioxyd haben wir vorhin gesehen, dass infolge der Eigenschaft des Drucks Π, entweder ein Maximum oder ein Minimum zu sein, die Kurven sI, $s'I$, SI, $S'I$ eine andere Gestalt annehmen. Dieses Resultat stimmt vollkommen mit den analytischen Schlussfolgerungen überein.

Duhem[1]) hat die beiden folgenden Sätze aufgestellt:

Theorem: „In dem Falle, wo der Druck Π ein Maximum ist, liegt die Linie SI vollständig unterhalb der Linie sI, und Linie $S'I$ vollständig oberhalb der Linie $s'I$“ (Fig. 17).

Theorem: „Im Falle, wo der Druck Π ein Minimum ist, liegt die Linie SI völlig oberhalb der Linie sI, und die Linie $S'I$ völlig oberhalb der Linie $s'I$“ (Fig. 18).

§ 4. Der indifferente Zustand unter einem gegebenen Drucke. Zweites Theorem von Gibbs und Konowalow.

Wir wollen nun die Eigenschaften eines indifferenten Punkts, unter einem gegebenen Drucke untersuchen. Dazu ziehen wir eine Gerade $P =$ konst., welche die Projektionen der beiden Linien von Gibbs und Konowalow schneidet.

Ohne auf die Einzelheiten einzugehen, sieht man, dass in der ersten Linie von Gibbs und Konowalow der Schnitt der Grenzfläche die durch Fig. 19 angegebene Gestalt hat.

Für einen Wert T, grösser als Θ, erhält man vier Punkte S, s, s', S'.

Diese Punkte sind offenbar ebenso angeordnet, wie in dem eben untersuchten ersten Falle, da die Anordnung dieser Punkte von der Lage der Tau- und Siedefläche, der ersten Linie von Gibbs entlang, abhängt. Die Theorie stellt ausserdem fest, dass die zwei möglichen Gleichgewichtszustände die sind, welche einerseits den Konzentrationen S und s, andererseits den Konzentrationen S' und s' entsprechen.

In dem indifferenten Punkte I, mit der Abscisse Θ, werden die Konzentrationen Ss, $S's'$ identisch, die beiden Phasen des Gemisches haben dieselbe Konzentration, und dieses letztere verhält sich wie eine einzige Flüssigkeit.

---

[1]) Loc. cit. 4, 17 und 19.

Sinkt die Temperatur unterhalb Θ, so können keine zwei Phasen mehr auftreten. Die Gemische sind dann alle im homogenen Flüssigkeitszustande. Diese Thatsache bildet den Inhalt eines zweiten, ebenfalls von Gibbs und Konowalow aufgestellten Theorems.

Theorem: „Wenn unter einem gegebenen Drucke bei der Temperatur Θ die Konzentrationen der beiden, das doppelte Gemisch bildenden Phasen unter einander gleich werden, so ist diese Temperatur Θ entweder ein Minimum oder ein Maximum, unter den Temperaturen, bei welchen unter dem gegebenen Drucke die Trennung eines beliebigen Gemisches in zwei Phasen möglich ist.

Der Fall, welcher im Punkte, wo die durch die Gerade $T =$ konst. gelegene Ebene die erste Linie von Gibbs und Konowalow schneidet, eintritt, entspricht einem Minimum von Θ. Der Punkt, wo diese Ebene die zweite Linie von Gibbs und Konowalow schneidet, entspricht einem Maximum von Θ.

Die Schnitte der Grenzfläche verlaufen, wie in Fig. 20 dargestellt.

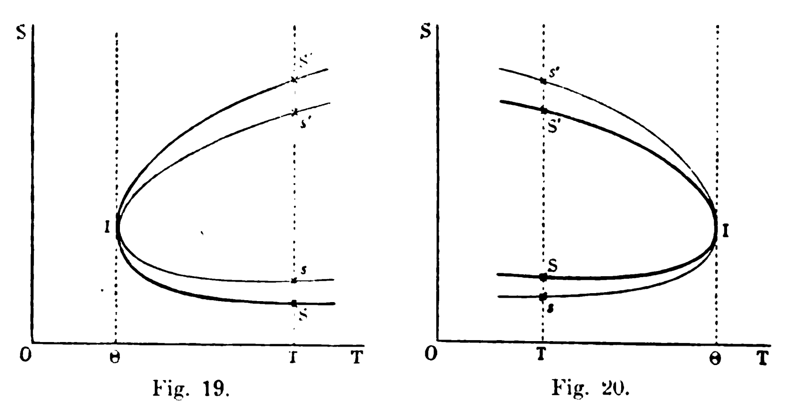


Fig. 19. Fig. 20.

Duhem hat ebenfalls diese zwei Sätze aufgestellt:

Wenn die Temperatur Θ ein Minimum ist, so liegt die Kurve sIs' innerhalb der Kurve SIS' (Fig. 19).

Ist die Temperatur Θ ein Maximum, so liegt die Kurve SIS' innerhalb der Kurve sIs' (Fig. 20).

In diesem letzten Falle sind unterhalb der Temperatur Θ unter dem Drucke P alle Gemische von Methylchlorid und Schwefeldioxyd im homogenen Dampfzustande. Die vorangegangenen Betrachtungen über die Eigenschaften des Punkts I in Beziehung auf den Druck und die Temperatur rechtfertigen die Bezeichnungsweise der Punkte und Linien von Gibbs und Konowalow.

Gemäss der angewandten Bezeichnung werden die Koordinaten eines jeden Punkts einer Linie von Gibbs und Konowalow durch die Symbole Π und Θ dargestellt. Man kann folgenden Satz aufstellen:

Wenn in irgend einem Punkte einer Linie von Gibbs und Konowalow Π ein Maximum ist, so ist Θ Minimum, umgekehrt, ist Π ein Minimum, so ist Θ ein Maximum.

Diese Eigenschaften von Druck und Temperatur, gleichzeitig ein Maximum für die eine Koordinate und ein Minimum für die andere zu besitzen, wurde von Duhem[1]) in einer Untersuchung über Destillationserscheinungen im Falle, wo der überdestillierende Dampf dieselbe Konzentration hat, wie die siedende Flüssigkeit, theoretisch abgeleitet. Die Kondensation eines doppelten Gemisches und die Destillation desselben Gemisches bilden übrigens zwei, vom theoretischen Standpunkte aus betrachtet, offenbar identische Fragen.

§ 5. Die Isothermen eines Gemisches, welche einen Punkt von Gibbs und Konowalow haben.

Wir haben in Fig. 6 die allgemeine Form der Isothermen der beiden ersten Gruppen, Kohlensäuregas—Schwefeldioxyd, Kohlensäuregas—Methylchlorid dargestellt.

Es ist nicht ohne Interesse, die Gestalt der Isothermen einer dritten Gruppe Methylchlorid—Schwefeldioxyd, in dem besonderen Falle, wo die Grenzlinie einen Gibbs- und Konowalowschen Punkt hat, anzugeben.

Wir betrachten daher die Grenzlinie Nr. 3 entsprechend der mittleren Konzentration $X_3 = 0{\cdot}56150$.

Nehmen wir eine Isotherme, entsprechend der Temperatur 110°, unterhalb der kritischen Temperatur (Fig. 21), so sieht man, dass die beiden Teile der Isotherme, welche den homogenen Zuständen Dampf und Flüssigkeit entsprechen, eine Gestalt haben, die nicht merklich verschieden ist von der allgemeinen Form, die wir bisher sowohl bei den einzelnen Flüssigkeiten wie auch bei den Gemischen angetroffen haben.

Das Hauptinteresse liegt in der Gestalt der praktischen Isotherme. Diese letztere steigt immer sehr wenig vom Taupunkte an bis zum Siedepunkte. Bei der Temperatur 110° zeigt sie ein langes, fast geradliniges, sehr wenig von rechts nach links ansteigendes Segment. Die

[1]) Loc. cit. 4, 55 ff.

praktische Isotherme hat einen Wendepunkt, deren Tangente in der Richtung dieses geradlinigen Segments liegt.

Bei der Temperatur 123·8° ist die praktische Isotherme fast vollständig geradlinig, sie zeigt nur zwei kleine Kurvenbogen: den einen in der Nähe des Taupunkts, den anderen in der Nähe des Siedepunkts. Die Tangente des Wendepunkts steigt sehr leicht von rechts nach links.

Bei 132°, d. h. bei der Temperatur, bei welcher der Gibbs- und Konowalowsche Punkt auftritt, ist die praktische Isotherme in ihrer ganzen Ausdehnung geradlinig und noch mehr parallel zur OV-Axe. Der Druck bleibt konstant vom Taupunkte an bis zum Siedepunkte. Das doppelte Gemisch verhält sich ganz wie eine einzige Flüssigkeit. Wie wir bemerkt haben, haben die beiden Phasen, Flüssigkeit und Dampf, welche bei dieser Temperatur koëxistieren, dieselbe Konzentration $S = s$, gleich der mittleren Konzentration des betrachteten Gemisches.

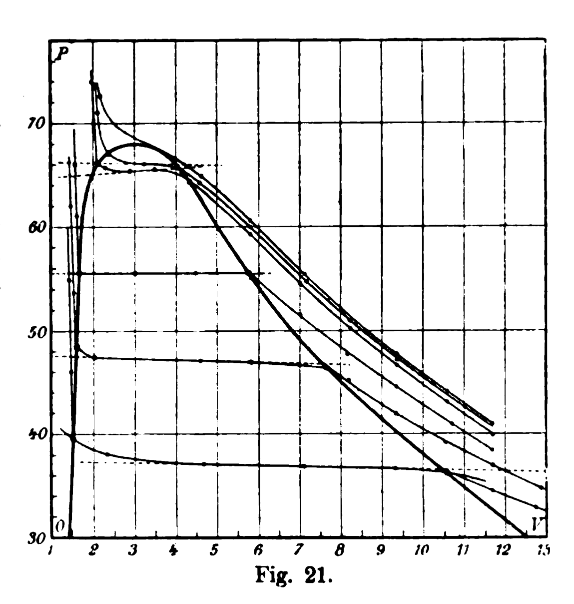


Fig. 21.

Oberhalb der Temperatur von 132° hat die praktische Isotherme einen Wendepunkt, aber der Winkelkoëffizient der Tangente dieser Biegung wechselt das Zeichen. Diese Tangente fällt von rechts nach links langsam ab.

Die kritische Isotherme hat eine der kritischen Isotherme von einfachen Flüssigkeiten analoge Gestalt; im kritischen Punkte zeigt diese Isotherme keinen Knickpunkt.

Wir haben ebenfalls eine Isotherme der homogenen Gaszustände dargestellt. Diese Isotherme berührt die Kurve der Verflüssigung nicht mehr. Wie bei den einfachen Flüssigkeiten, bewahrt sie eine Infexion, welche verschwinden muss bei Temperaturen, die genügend weit von den kritischen Temperaturen entfernt sind.

Solange diese Isotherme noch diese Biegung hat, steigt die Tangente im Wendepunkte von neuem von rechts nach links. Es tritt

daher ein neuer Zeichenwechsel ein. Wenn man zugiebt, was natürlich genug scheint, dass dieser Zeichenwechsel auf der kritischen Isotherme eintritt, so würde diese letztere im Wendepunkte eine zu OV parallele Tangente haben, wie bei einfachen Flüssigkeiten, aber der Wendepunkt ist nun nicht mehr der kritische Punkt.

Ausserdem kann man das folgende Resultat bei den Gemischen von Methylchlorid und Schwefeldioxyd aussprechen. Der Winkelkoëffizient des Wendepunkts der praktischen Isotherme wechselt zum erstenmal das Zeichen auf der Isotherme, welche auf den Punkt von Gibbs und Konowalow bezogen ist. Dieser Winkelkoëffizient geht hier vom negativen in einen positiven über. Er wechselt ein zweites Mal das Zeichen auf der kritischen Isotherme, indem er vom positiven in einen negativen übergeht.

Ein beliebiges Gemisch von Methylchlorid und Schwefeldioxyd verhält sich fast immer wie eine einfache Flüssigkeit.

Die retrograde Kondensation hat man in diesem dritten Gemische nicht beobachten können. Die Zeichnung der Grenzlinien und die Gestalt dieser Linien zeigen, dass die geringe Ausdehnung der Fläche, wo dies Phänomen eintritt, jene Beobachtung unmöglich macht. Im Verlaufe der isothermen Bestimmungen hat man diese Erscheinung beobachten können, aber nur ein einziges Mal während der Konstruktion der Grenzlinien Nr. 5 bei der Temperatur 152·8°.

Im Verlaufe dieser Arbeit haben wir gesehen, wie die Theorie in jedem einzelnen Falle eine wertvolle Richtschnur gewesen ist. Es muss noch hinzugefügt werden, dass ohne die Hilfe dieser Theorie die Erscheinungen bei der dritten Gruppe unerklärlich geblieben wären.

VIII. Die experimentelle Methode.

§ 1. Die Bestandteile der Gemische; ihre Reinheit.

Nachdem wir nun die allgemeinen Resultate über die Verflüssigung von Gasgemischen mitgeteilt haben, bleibt uns noch übrig, die angewandten Methoden und den Grad der Genauigkeit der unmittelbaren Messungen in Bezug auf Temperatur, Druck und Volum, und den Einfluss der hierbei auftretenden Fehler auf die numerischen Werte der anderen vorkommenden Grössen anzugeben.

Die drei Komponenten unserer Gemische sind Kohlensäure, Schwefeldioxyd und Methylchlorid. Wir haben sie in Form von verflüssigten Gasen, im Zustande, wie sie in den Handel kommen, angewandt. In Beziehung

auf ihre Reinheit hat das Experiment ergeben, dass eine Destillation dieser Gase überflüssig war. Da sie weder schwer zu erhalten, noch sehr teuer sind, haben wir uns begnügt, am Anfang der Untersuchungen eine genügend grosse Menge in die Luft ausströmen zu lassen, um den in den Flaschen zurückbleibenden Anteil rein zu erhalten.

Diese Operation ist übrigens eine wirkliche Destillation, und der Versuch zeigt, dass es nicht notwendig ist, viel Gas zu verlieren.

In dem Masse, wie das Gas aus den Flaschen entweicht, wird es über Quecksilber in einem Reagensglase von 25 ccm Inhalt gesammelt und darauf im Falle von Kohlensäure und Schwefeldioxyd durch eine Lösung von Kalilauge absorbiert. Ohne eine besondere Vorsicht anzuwenden, war es möglich, immer das ganze Volum zu absorbieren, mit Ausnahme einer kleinen Blase, deren Volum niemals 4 ccm erreichte und oft viel geringer war. Das von der „Societé centrale de produits chimiques“ in metallischen Bomben gelieferte Schwefeldioxyd ist überaus rein. Bei diesem Gase ist es oft vorgekommen, dass wir nach der Absorption nur einen äusserst kleinen Rückstand haben konstatieren können.

Das Methylchlorid wird, sofern es rein ist, bei 95° fast augenblicklich vom Alkohol absorbiert. Eine kleine Verunreinigung vermindert die Absorptionsgeschwindigkeit merklich, und es ist leicht zu erkennen, wann das Gas rein ist. Wie bei den vorigen Gasen, ist der Teil, welchen man sammelt, nachdem man eine gewisse Menge hat entweichen lassen, von einer sehr grossen Reinheit, und die zurückbleibende Gasblase ist von derselben Grössenordnung, wie in den vorigen Fällen.

§ 2. Der Apparat zur Darstellung der Gemische.

Da wir nun die Gewissheit erlangt haben, dass wir es mit reinen Gasen zu thun haben, muss man ein Mittel finden, um die Gemische von beliebigen Konzentrationen schnell herzustellen.

Der diesem Zwecke dienende Apparat besteht aus einer gewöhnlichen Glasflasche von zwei Litern Inhalt, welche durch einen mittels Schmirgel eingeriebenen Stöpsel von besonderer Form versehen ist. Dieser Stöpsel hat eine sehr grosse Fläche und hält luftdicht (siehe Fig. 22). Die Röhre *ABC* führt das eine der beiden Gase, z. B. die Kohlensäure, hinzu, die Röhre *DE* das Schwefeldioxyd. Durch das Rohr *FG* kann man die Flasche mit dem Gemische anfüllen oder diese auspumpen.

Der obere Teil I des Stöpsels ist durch ein Bleirohr mit einem



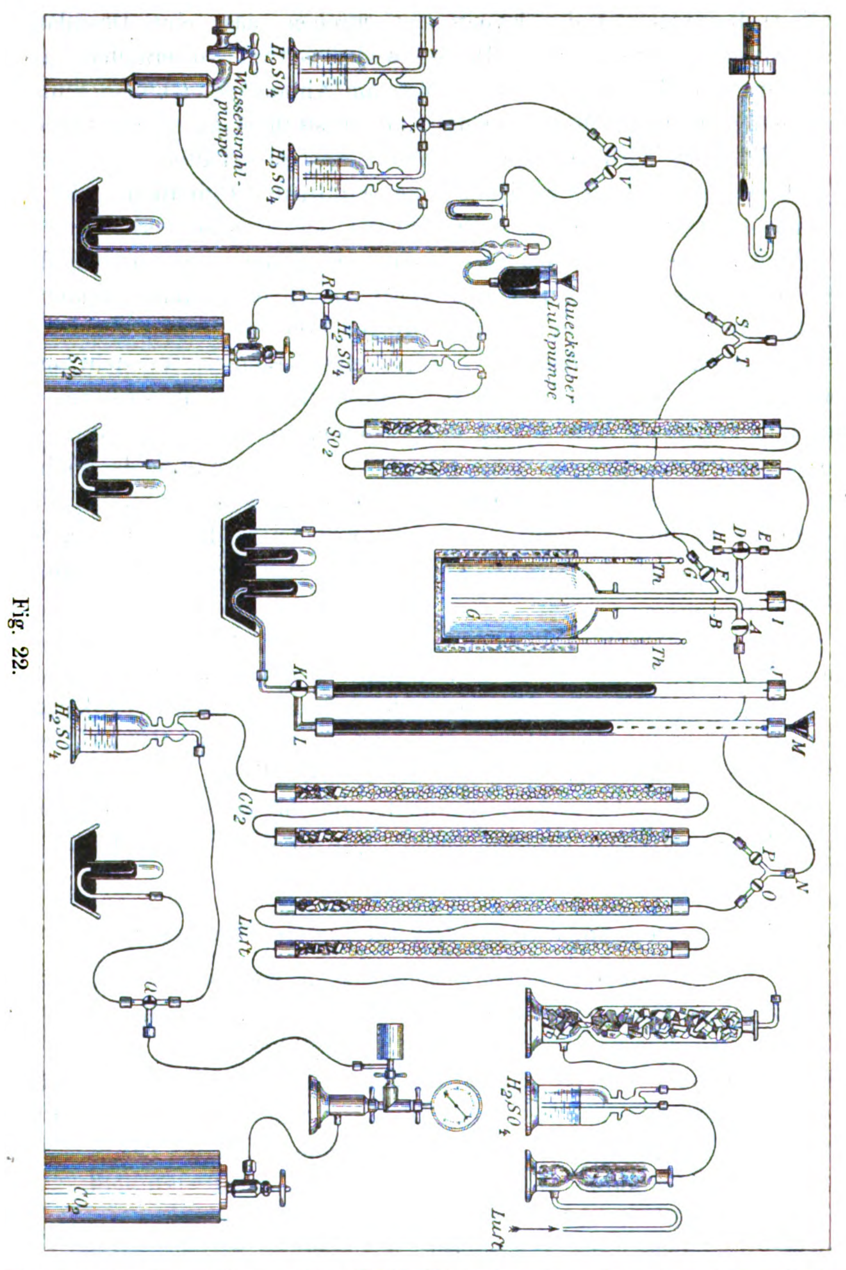


Fig. 22.

Regnaultschen Manometer *JKLM* verbunden, dessen unterer Teil *K* des Armes *JK* mit einem Dreiweghahne versehen ist.

Der Teil *A* des Rohrs *ABC* kommuniziert mit Hilfe eines *T*-Stücks

ONP einerseits durch den Arm *NP* mit dem Systeme von Trockenapparaten der Kohlensäure, andererseits durch den Arm *NO* mit einem Systeme von Trockenapparaten, durch welches Luft passiert.

Der Teil *E* der Röhre *DE* kommuniziert mit den Trockenapparaten des Schwefeldioxyds.

Wie aus der Figur genügend klar hervorgeht, kann man mit Hilfe der beiden Röhren *ST* und *UV*, entweder in der Falsche oder in dem Cailletetschen Rohre, durch zwei Pumpen, die eine, eine Wasserstrahlpumpe, die andere, eine Quecksilberpumpe, ein Vakuum erzeugen.

Die Verbindungen. — Der Apparat ist vollständig aus Glas und Blei hergestellt, die verschiedenen Teile sind durch kleine Bleiröhren miteinander verbunden, welche wir selbst zu dünnen Röhren ausgezogen haben. Wir benutzten dazu die Bleirohre der Gasleitungen. Die Verbindung eines Bleirohrs mit einem Glasrohre wurde, wie gross auch der Umfang der letzteren war, immer nach einer uns von Goguel, Vorsitzendem der „Conférence à la Faculté des Sciences", angegebenen Methode gemacht und hat uns die grössten Dienste geleistet. Sie ist folgende:

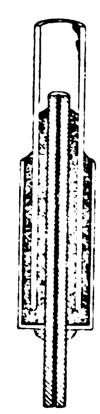


Fig. 23.

Man nimmt ein Bleirohr, dessen innerer Durchmesser grösser ist als der äussere Durchmesser des Glasrohrs und eine Länge von ungefähr 4 cm hat (Fig. 23). Man erweitert eines der Enden derselben und bohrt ein rundes Loch von einem Durchmesser, gleich dem äusseren Durchmesser des kleinen Bleirohrs, hinein. Man führt dieses letztere durch die Öffnung. Das Ende desselben muss das offene Ende der Kapsel merklich überragen. Man verbindet die Röhre mit der Kapsel.

Man füllt ungefähr $^3/_4$ der Kapsel mit Golazschem Kitte und erhitzt die Kapsel und das anzukittende Glasrohr auf dieselbe Temperatur. Hat man die gewünschte Temperatur erreicht, so führt man das Glasrohr in die Kapsel ein, wobei man dasselbe leicht hin und her bewegt. Der flüssige Kitt füllt die Kapsel und steigt zwischen dem Glase und dem kleinen Bleirohre bis zu einer gewissen Höhe. Dann erwärmt man leicht, um den Kitt vollständig homogen zu machen, und lässt erkalten.

Diese Verbindungen sind vollständig luftdicht und, was eine sehr wertvolle Eigenschaft ist, unveränderlich. Sie haben sich während mehrerer Jahre ohne die geringste Änderung gehalten. Ein anderer, sehr schätzenswerter Vorteil derselben ist die Möglichkeit, infolge der Biegsamkeit der Bleirohre zwei Teile des Apparats in ihrer gegenseitigen Lage zu verschieben.

Trockenapparate. — Die Trockenapparate bestehen aus einer mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche und zwei Röhren von 1 m Länge und 3 cm Durchmesser, die mit kleinen glasierten, mit Phosphorsäureanhydrid bestreuten Porzellanstäbchen gefüllt sind. Wir haben in den Trockenapparaten prinzipiell alle porösen Körper, wie z. B. Kaliumchlorid, mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein etc., ferngehalten.

Eine wesentliche Bedingung, die bei der Untersuchung über Verflüssigung von Gasgemischen erfüllt werden muss, ist, das Gas möglichst trocken zu erhalten. Es muss daher die Flasche, welche das Gasgemisch aufnimmt, selbst gut getrocknet werden. Deswegen haben wir in dem Apparate ein System von Dessikkatoren zum Trocknen der Luft eingeführt. Aus der Zeichnung sieht man, wie man mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe einen Strom von trockener Luft durch die Flasche leiten kann. Diese Operation wurde täglich morgens und abends während mehr als einen Monat fortgeführt. Während dieser Operation wurde die Flasche von einem warmen Filzüberzuge, von 1 cm Dicke, umgeben. War die Flasche einmal gut ausgetrocknet, so wurde der Hahn O definitiv geschlossen und nicht mehr berührt.

§ 3. Der Kompressionsapparat und das Reaktionsgefäss.

Mit diesem Apparate zur Darstellung der Gemische ist der Kompressionsapparat und das Reaktionsgefäss verbunden, dessen verschiedene Teile wir anfangs angegeben haben.

Die Druckpumpe. — Die Druckpumpe ist ein gewöhnlicher, von Ducretet konstruierter Cailletetscher Apparat. An der Mündung der Pumpe ist ein Ducretetscher Hahn für hohen Druck angebracht, welcher es ermöglicht, die Pumpe einerseits von dem Druckrohre und andererseits von dem Manometer zu trennen und das Entweichen, welches während der Ablesung eintreten könnte, zu vermeiden. Die Flüssigkeit, welche zum Zurückdrängen des Quecksilbers in dem Cailletetschen Druckapparate dient, war ein Gemisch von $^3/_4$ Glycerin und $^1/_4$ destilliertem Wasser. Dieses Flüssigkeitsgemisch ist sehr geeignet zum Herstellen von Drucken und zum langsamen Nachlassen des Drucks, was gerade bei unseren Beobachtungen notwendig war. Es hat unter anderen den Vorteil, nichts zu verschmieren, die Führung andauernd zu ölen und das regelmässige Funktionieren der Ventile zu sichern.

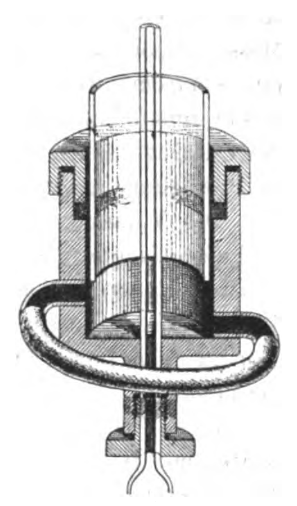
Während der ganzen Dauer unserer Untersuchungen wurde diese Flüssigkeit niemals erneuert. Die ledernen Kolben der Cailletetschen Pumpe haben keine Änderung erlitten, und der Apparat wurde niemals auseinander genommen.

Die Cailletetschen Röhren. Die Gasgemische werden in zwei von Hémot hergestellten Cailletetschen Röhren eingeschlossen, die folgende Dimensionen hatten.

Die eine der beiden hatte ein Gesamtvolum von 54·3 ccm; die Röhre selbst hatte eine Länge von 65 cm, auf welcher eine 5 mm Skala aufgetragen war. Das Volum einer dieser Abteilungen war 0·04295. Die andere hatte ein Gesamtvolum von 53 ccm, die Länge des Rohrs selbst war wieder 65 cm, das Volum zwischen zwei Teilstrichen 0·03531.

Für jede von ihnen hatte die Ausbuchtung das maximale Volum, welches bei einem gewöhnlichen Blocke des Cailletetschen Apparats zulässig war.

Diese Röhren waren in ihrer kupfernen Fassung mit Hilfe eines Kitts von Mennige eingekittet. Dieser Kitt haftet sehr fest am kalten Glase und Metalle. Er trocknet langsam und wird sehr hart. Ehe er völlig trocken und hart geworden ist, bringt man die Röhre in ihre Lage in den Cailletetschen Block, und unterwirft sie einem Drucke bis gegen 50 Atmosphären. Unter der Wirkung eines solchen Druckes dringt der noch weiche Kitt in den Röhrenteil des kupfernen Ansatzrohrs. Wenn man den Druck während etlicher Stunden beibehält, erhält man einen vollkommen dichten Verschluss. Niemals haben wir die geringste Unannehmlichkeit von dieser Seite erfahren, selbst nicht bei sehr hohen Temperaturen. Die Versuchsröhren sind in einer gläsernen Hülse, welche dem kupfernen Ansatzrohre angepasst sind, eingeschlossen. Sie lassen sich auf das kupferne Ansatzrohr des Cailletetschen Rohrs festschrauben (Fig. 24).


Fig. 24.

Die Dille der Umhüllung besteht aus zwei kupfernen Cylindern von demselben äusseren, aber verschiedenem inneren Durchmesser. Der innere Cylinder hat einen kleineren Durchmesser als der äussere Cylinder. Auf dem durch die Ungleichheit der Durchmesser gebildeten Vorsprunge ruht eine dicke, ringförmige Platte von Kautschuk, in welcher die Hülle befestigt ist. Der obere Cylinder trägt äusserlich ein Gewinde, und mit Hilfe einer bequem angebrachten Mutter kann man diese Kautschukplatte, die sich sehr gleichmässig an die äussere Wand der Hülle anschliesst, andrücken und so den gewünschten luftdichten Verschluss sicher herstellen. Will man Brüche infolge der Temperatur-

änderung vermeiden, so ist eine wesentliche Bedingung, die Hülle niemals in Berührung mit irgend welchen Metallstücken zu bringen.

Die Glashülle hat eine Höhe von 80 cm, einen inneren Durchmesser von 7 cm und eine Wandstärke von ungefähr 2 mm. Sie ist in ihrer ganzen Höhe mit einer weissen Filzumhüllung von 1 cm Dicke bedeckt. Es wurden in dieser Umhüllung zwei longitudinale, sich diametral gegenüberliegende Fenster angebracht, welche die Ablesungen ermöglichten. Diese Fenster waren ungefähr 1 cm breit.

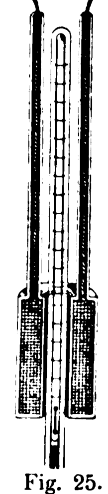
Die konstanten Temperaturbäder. — Zur Konstanthaltung der Temperatur wurden Flüssigkeitsbäder benutzt. Unterhalb 100° diente dazu Wasser, bei höheren Temperaturen reines Vaselinöl. Die letzte Flüssigkeit hat die Unannehmlichkeit, ein schlechter Wärmeleiter zu sein, und benötigt deswegen ein energisches Umrühren. Dieses Rühren wurde durch einen Luftstrom von einem grossen Gasometer aus bewirkt. Die Luft wurde getrocknet und trat am Boden des Bades aus einem ringförmig zurückgebogenen gläsernen Rohre in einer horizontalen Richtung ein. Die Luftblasen steigen in einem Wirbel in der flüssigen Masse empor und rühren sie vollständig um. Es wurde ausserdem noch ein elektromotorischer Hilfsrührer angewandt, welchen wir ein wenig weiter unten beschreiben werden, und welcher dazu diente, den Inhalt der Cailletetschen Röhre zu bewegen. Dieser Rührer muss fortwährend in Bewegung erhalten werden.

Die Vorzüge des Vaselinöls sind folgende. Es bleibt unverfärbt und durchsichtig bis zu 160°, die höchste Temperatur, welche wir in unseren Experimenten angewandt haben, und bleibt bei gewöhnlichen Temperaturen flüssig. Diese letztere Eigenschaft ermöglicht es, die Apparate langsam abkühlen zu lassen und so einen Bruch der Hülle zu vermeiden.

Der Thermosyphon. Die Erwärmung des Bads erfolgt seitwärts, mit Hilfe eines grossen Thermosyphons, ähnlich demjenigen des Malligandschen Apparats. Man muss vermeiden, diesen Thermosyphon nur in einem Punkte zu erhitzen, denn um auf diese Weise hohe Temperaturen in der Hülle zu erreichen, müsste man den Erhitzungspunkt auf eine solche Temperatur bringen, dass das Vaselinöl zersetzt würde. Diese Unbequemlichkeit wird vermieden, wenn man die Hälfte des Arms des Thermosyphons, welcher bis zur höheren Verbindungsstelle führt, erwärmt. Dieser Teil ist von einem Tubus umgeben und in seiner ganzen Länge durch Gasbrenner erwärmt. Schliesslich ist auch der kupferne Ansatz, welcher die Hülle trägt, selbst durch eine Schutzvorrichtung umgeben.

Der Austritt des Gases wird durch einen in die Leitung eingeschalteten Hahn reguliert. Unter Anwendung dieser verschiedenen Vorsichtsmassregeln haben wir immer eine Temperatur erhalten können, die während der Konstruktion einer Isotherme niemals mehr als Zwei- oder Dreizehntel Grad schwankte. Solange man keine grösseren Schwankungen am Thermometer bemerkte, konnte man billigerweise annehmen, dass die Temperatur im Inneren des Versuchsrohrs konstant war. Die Temperatur des Bads wurde mit von Hémot hergestellten und in $^1/_5{}^0$ geteilten Quecksilberthermometern gemessen.

Der Elektromagnet. Der Elektromagnet, welcher dazu dient, den kleinen Kuenenschen Rührer in Bewegung zu setzen, besteht aus einem Rohre aus weichem Eisen von 5 cm Länge, 14 mm innerem Durchmesser und 2 mm Dicke (Fig. 25). An den beiden Enden der eisernen Röhre sind zwei runde Kupferplättchen angelötet.


Fig. 25.

Auf diesem eisernen Rohre sind sechs Lagen Kupferdraht von ungefähr 1 mm Dicke aufgewickelt, jede Lage besteht aus 30 Windungen und ist von den folgenden durch eine Firnisschicht isoliert. Der ganze Apparat ist dann in ein kupfernes Rohr eingeschlossen und dieses oben und unten mit den Plättchen verlötet.

Die den Strom zuführenden Drähte treten durch zwei Öffnungen in dem oberen Plättchen aus. Auf einer jeden Öffnung ist ein kleines, den Draht umschliessendes, kupfernes Rohr aufgelötet, welches mit isolierendem Firnis gefüllt ist. Am Ende des Kupferrohrs ist der Draht durch eine Umhüllung von Kautschuk geschützt, welche ebenfalls mit isolierendem Firnis angefüllt ist. Man hat so alle Vorsichtsmassregeln angewandt, um einen Kurzschluss zu vermeiden.

Die an das obere Plättchen angelöteten Kupferröhren haben eine Länge von 1 m. An ihrem oberen Ende sind sie durch ein kleines Querstück, durch welches sie parallel gehalten werden, und an welchem der den Elektromagneten bewegende Faden befestigt ist, verbunden. Bei dieser Röhrenlänge bleibt das Querstück immer ausserhalb der Hülle.

Der in unsere Kompressionsröhre eingeschlossene kleine Rührer funktioniert nur gut mit einem Strome von drei Ampère. Er besteht aus einem kleinen Drahte aus weichem Eisen, der in einem Futterale aus Emaille eingeschlossen ist, und dessen beide Enden mit je einer kleinen Kugel versehen sind. Der Rührer ist etwas mehr als 1 cm lang, d. h.

ungefähr halb so lang wie der Rührer von Kuenen. Man wird weiter unten sehen, warum diese Abänderung notwendig ist.

Das gesamte Volum dieses Rührers war 3 ccm. Es wurde von dem Hersteller Hémot bestimmt, ehe der Rührer in das Druckrohr eingeführt war.

§ 4. Das Manometer.

Das Manometer. Das Manometerrohr ist ein von Hémot konstruiertes Cailletetsches Rohr; nur ist das eigentliche Rohr sehr lang, nämlich 80 anstatt 65 cm. Das Gesamtvolum des Manometers ist 54·9 ccm. Das Volum einer Einteilung des eigentlichen Rohrs von 1 cm Länge ist 0·03375 T. Das Manometer ist mit reinem trockenen Wasserstoffe gefüllt.

Der Anfangszustand des in dem Manometer enthaltenen Gases war:

$$V = 54{\cdot}6248 \text{ ccm} \qquad H = 747{\cdot}91 \qquad t = 10{\cdot}8^{\circ}.$$

Die Teilung des Manometers wurde mit Hilfe des von Amagat[1]) bestimmten Gesetzes der Kompressibilität des Wasserstoffs ausgeführt.

Amagat konstruierte die Kurve der Kompressibilität, indem er als Abscissen die Werte des Drucks in Metern Quecksilber ausgedrückt und als Ordinaten die Produkte PV annahm.

Für Wasserstoff ist die Kurve der Kompressibilität bei 17·7° eine gerade Linie. Der Anfangsdruck von Amagat ist bereits 40 m Quecksilber; aber es wurde festgestellt, dass die gerade Linie bis zu den gewöhnlichen Druckwerten verlängert werden konnte.

Wir haben also das Volum des in unserem Manometer bei einer Temperatur von 17·7°, unter dem Drucke von 760 mm Quecksilber, enthaltenen Wasserstoffs für Null Grad berechnet. Wir haben bei dieser Rechnung die folgende Formel angewandt:

$$\frac{PV}{1 + \alpha t} = \text{konst.}$$

Indem wir als Druckeinheit eine Atmosphäre nehmen, stellt der numerische Wert des berechneten Volums den Wert des Produkts PV für den Druckwert $P = 1$ dar. Wir nehmen daher zwei rechtwinklige Koordinatenaxen und tragen einen Punkt mit der Abscisse 1 und der Ordinate $= V$ ein, wo V das Volum des Wasserstoffs bei 17·7° und unter einem Drucke von 760 mm ist. Von dem so erhaltenen Punkte ziehen wir eine Parallele zu der die Kompressibilität des Wasserstoffs darstellenden Geraden. Diese Parallele giebt uns die Werte des Produkts PV für das Manometer, als eine Funktion von P, in Atmosphären ausgedrückt.

[1]) Ann. Chim. Phys. (5) **22**, 370.



Mit Hilfe dieser Geraden berechnen wir die Werte von V entsprechend den einfachen Druckwerten z. B. 10, 20, 30, 40 Atm. und konstruieren eine Kurve, deren veränderliche Koordinten P und V sind. Nachdem wir diese Kurve erhalten haben, berechnen wir die den Einteilungen des Manometerrohrs entsprechenden Werte von V wie z. B. 10, 20, 30, 40 u. s. w. Wir versehen die entsprechenden Punkte auf der Kurve mit Zeichen und tragen diese Punkte in einer neuen Zeichnung ein, deren Abscissen die Einteilung des Manometerrohrs, und deren Ordinaten die Drucke in Atmosphären darstellen. Unter diesen Bedingungen ergiebt uns die Ablesung eines beliebigen Skalenteils des Manometerrohrs sofort den Druck.

Das Manometer befindet sich in einem Wassermantel, dessen Inhalt leicht während der Herstellung einer Isotherme bei einer Temperatur von ungefähr 17·7 konstant gehalten werden kann.

§ 5. Herstellung eines Gemisches von gegebener Konzentration.

Nachdem wir nun den Apparat kennen gelernt haben, wollen wir sehen, wie man ein Gemisch von beliebiger Konzentration, z. B. ein Gemisch von Kohlensäure und Schwefeldioxyd herstellen kann. Die Kohlensäure wird durch das Rohr ABC, das Schwefeldioxyd durch das Rohr ED zugeführt.

Nehmen wir an, die Flasche sei noch vom vorhergehenden Versuche mit einem Gemische von Kohlensäure und Schwefeldioxyd angefüllt. Man pumpt die Flasche mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe luftleer. Wirkt diese nicht mehr, so schliesst man den Hahn F und leitet die Kohlensäure in die Flasche. Hierbei muss man folgende Vorsichtsmassregeln beobachten.

Der Druck des gesättigen Dampfs der Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur so hoch, dass es notwendig ist, zwischen der Flasche und dem Trockenapparate ein Drosselventil einzuschalten. Zwischen zwei Versuchen kann in dieses Drosselventil ein wenig Luft eindringen. Um diese zu entfernen, lässt man etwas Kohlensäure mit Hilfe des Dreiweghahns Q in die Luft entweichen, alsdann sammelt man das Gas in einer Quecksilberwanne. Fast immer beobachtet man, dass das zuerst gesammelte Gas ein wenig Luft enthält. Man leitet es nur dann in den Apparat, wenn es rein ist. Darauf öffnet man die Hähne P und A und sammelt die Kohlensäure in der Flasche. Ist die letztere voll, so schliesst man A und evakuiert die Flasche. Zur selben Zeit lässt man die Kohlensäure sehr langsam in die Atmosphäre entweichen. Diese

Operation wiederholt man vier- oder fünfmal. Darauf schliesst man die Hähne ***FTSUX*** und reinigt die Flasche entgültig, indem man die Kohlensäure durch den Arm ***KJ*** des Manometers entweichen lässt. Man sammelt das Gas in der Quecksilberwanne und analysiert es.

Um sich zu vergewissern, dass die Kohlensäure kein Schwefeldioxyd mehr enthält, leitet man sie in ein Reagensglas, in welchem das Gas in destilliertem Wasser aufgefangen wird. Das etwa vorhandene Schwefeldioxyd wird vollständig gelöst. Man giesst diese Lösung des Schwefeldioxyds in ein Probiergläschen, und in ein zweites, dem ersten ganz gleiches Probiergläschen giesst man dieselbe Menge destilliertes Wasser. In diese beiden Probierröhren giebt man dieselbe Anzahl von Tropfen einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kalium. Man hält die beiden Gläser nebeneinander und beobachtet, ob in dem ersten eine Reduktion eingetreten ist. Kann man keinen Unterschied mehr zwischen den beiden Probiergläschen merken, so nimmt man an, dass die Kohlensäure rein ist. Man lässt den Gasstrom noch einige Augenblicke entweichen und verbindet die beiden Arme des Manometers durch den Hahn ***K***.

Man dreht den Hahn ***A*** in einer solchen Weise, dass die Kohlensäure in die Quecksilberwanne geleitet wird, dann schliesst man nacheinander die Flasche und die Hähne ***P*** und ***A***.

Die Flasche ist mit reiner Kohlensäure gefüllt. Man kontrolliert nun die Reinheit des Schwefeldioxyds. Da der Druck des Schwefeldioxyddampfs bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering ist, so wird die Anwendung eines Drosselventils unnötig. Mit Hilfe des Dreiwegehahns ***R*** sammelt man Schwefeldioxyd direkt in die Quecksilberwanne. Man wird feststellen, dass es immer sehr rein ist. Dann leitet man dasselbe in die Trockengefässe, und mit Hilfe des Ansatzes ***DH*** und des Dreiwegehahns ***D*** sammelt man es beim Austritte aus den Trockengefässen in die Quecksilberwanne. Diese Kontrolle hat uns immer gezeigt, dass die Verschlüsse vollständig luftdicht waren. Man ist also sicher, dass man reines Schwefeldioxyd in die Flasche einleitet. Man lässt den Schwefeldioxydapparat sehr langsam funktionieren und bereitet sich vor, das Gemisch herzustellen.

Wir nehmen z. B. das Gemisch Nr. 4 der Gruppe Kohlensäuregas und Schwefeldioxyd, welche wir schon oft angeführt haben.

Die Flasche ist von einer weissen Filzlage von 1 cm Dicke umhüllt, um die Temperatur derselben konstant zu halten. Man versichert sich derselben mit Hilfe von zwei, zwischen Flasche und Hülle angebrachten Thermometern. Diese Versuche sind übrigens in einem Keller-

raume des physikalischen Laboratoriums, wo die Temperatur sehr konstant bleibt, ausgeführt.

Man liest den atmosphärischen Druck ab: er sei 764 mm.

Mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe erzeugt man in dem reinen Kohlensäuregas ein partielles und, entsprechend der Zusammensetzung des Gemisches, welches man erhalten will, im voraus annähernd abgeschätztes Vakuum. Die Quecksilberniveaus im Manometer werden mit einem vorzüglichen Kathetometer, welches mit einem in Fünfzigstel geteiltem Vernier ausgerüstet ist und auf einem massiven Mauerwerk, welches selbst auf dem cementenen Boden des Kellerraums ruht, abgelesen.

Nachdem das partielle Vakuum hergestellt ist, liest man folgende Niveaus ab:

Stand des Quecksilbers im geschlossenen Arme ***IK***,	508.
Stand des Quecksilbers im offenen Arme ***ML***,	281.
Der Niveauunterschied ist	227.

Der wirkliche Druck der Kohlensäure ist:

$$764 - 227 = 537.$$

Man lässt das Schwefeldioxyd durch den Dreiwegehahn ***D*** wieder zurücktreten und giesst durch den Trichter ***M*** langsam Quecksilber hinzu, in der Weise, dass das Niveau im Arm ***IK*** möglichst konstant erhalten wird. Man setzt diese Operation fort, bis der vorher annähernd geschätzte Gesamtdruck um 10—12 cm höher als der Atmosphärendruck ist.

Man dreht die Hähne ***D*** und ***R*** und schliesst den Schwefeldioxydbehälter.

Man bringt sofort mit Hilfe des Hahnes ***K*** das Niveau des Quecksilbers in dem Arme ***IK*** auf den Teildruck 508. Das Niveau in dem Arme ***ML*** befindet sich dann beim Teildruck 608·40; der Niveauunterschied ist $608{\cdot}40 - 508 = 100{\cdot}40$.

Der Gesamtdruck des Gemisches ist:

$$764 + 100{\cdot}40 = 864{\cdot}40.$$

Da die Temperatur konstant bleibt, ist der Druck der Kohlensäure immer 537. Der des Schwefeldioxyds ist daher:

$$864{\cdot}40 - 537 = 327{\cdot}40.$$

Die Zusammensetzung des Gemisches in Zehntausendsteln ist daher folgende:

CO_2	0·6213
SO_2	0·3787.

Bei der Untersuchung der zweiten Gruppe, Kohlensäuregas und Methylchlorid, wird die Kohlensäurezuleitung nicht verändert, und das Methylchlorid nimmt die Stelle des Schwefeldioxyds ein. Wenn es sich



darum handelt, von einem Gemisch zum anderen überzugehen, so spült man die Flasche, nachdem man sie verschiedene Male evakuiert hat, mit einem Kohlensäurestrom, welcher sich in dem Arme *IK* gesammelt hat, aus. Man muss hier den Zeitpunkt abschätzen, in welchem man kein Methylchlorid in der Flasche hat, und wann man es mit reinem Kohlensäuregas zu thun hat.

Zu dem Zwecke fängt man das Gas in einer Pipette auf und leitet in diese letztere eine grössere Quantität Alkohol von 95°. Der Alkohol löst das etwa zurückgebliebene Methylchlorid und ein wenig der Kohlensäure. Man schliesst die Pipette mit einem durchlochten Stopfen, durch welchen man ein Rohr führt. Unter die Mündung dieses Rohres stellt man die Flamme eines kleinen Gasbrenners und erwärmt den Alkohol langsam, dessen Dampf sich an der Mündung des Rohres entzündet. Solange noch Methylchlorid vorhanden ist, zeigt die Flamme des Alkoholdampfes unten einen grünen Saum, der für die Verbrennung von organischen Chlorverbindungen charakteristisch ist. Wenn dieser Saum nicht mehr auftritt, lassen wir den Kohlensäurestrom noch eine ziemliche Zeit durchstreichen, schliessen dann den Hahn *K*, wie oben beschrieben worden ist. Die Flasche ist mit reiner Kohlensäure gefüllt.

Bei der dritten Gruppe nimmt Methylchlorid die Stelle der Kohlensäure ein; wir haben das unnötig gewordene Drosselventil einfach weggelassen. Beim Übergang von einem Gemisch zum anderen, muss die Flasche sorgfältig von Schwefeldioxyd gereinigt werden. Die Methode ist immer dieselbe. Nachdem man einige Male evakuiert hat, leitet man einen Strom von Methylchlorid durch. Ist dieses Gas rein, so wird es fast augenblicklich und vollständig von Alkohol bei 95° absorbiert, ohne dass es notwendig wäre, die Pipette zu schütteln. Der Strom dauert noch einige Augenblicke fort, dann schliesst man den Hahn *K*.

Für irgend ein Gemisch ist es offenbar notwendig, dass die Diffusion der Gasgemische so vollständig wie möglich sei, deswegen giesst man durch den Trichter *M* so lange Quecksilber, bis der offene Arm fast gefüllt ist; mit Hilfe des Hahnes *K* lässt man das Quecksilber nur im Arme *IK* rasch ausfliessen, und dieses Ausfliessen bewirkt ein Ansaugen des in der Flasche und in der Röhre *ABC* enthaltenen Gases. Ist das Quecksilber am Ende des Armes *IK* angelangt, so stellt man rasch die Verbindung der beiden Arme des Manometers her. Die hohe Quecksilbersäule *ML* stürzt in den Arm *KJ* und drängt das Gas in die Flasche und in die Röhre *ABC* zurück. Beide Operationen zusammen bewirken ein vollständiges Durchmischen der Gas-

masse. Man wiederholt dies fünf- oder sechsmal und füllt dann das Cailletetsche Rohr.

§ 6. **Füllung des Cailletetschen Rohres.**

Das Cailletetsche Rohr ist an ein kleines Bleirohr, welches mit dem Hahn *T* in Verbindung steht, angekittet. Vor dem Einkitten wurde ein Tropfen Quecksilber eingeführt, welcher dazu bestimmt ist, einen Verschluss zu bilden, wenn man die Röhre umdreht. Das Volum des eingeführten Quecksilbers wird später beachtet werden.

Man erzeugt zunächst mit der Wasserstrahlpumpe ein Vakuum in der Röhre, und wenn diese nicht mehr wirkt, evakuiert man mit Hilfe einer Quecksilberpumpe. Während man evakuiert, erhitzt man die Röhre und ihre Erweiterung, so dass die letzten Feuchtigkeitsspuren, die während der übrigens sehr kurzen Zeit des Ankittens eingedrungen sein könnten, entfernt werden.

Nachdem das Vakuum hergestellt ist, schliesst man den Hahn *V* und füllt das Rohr ein erstes Mal mit dem Gemisch, durch Öffnen des Hahnes *F*. Das Niveau des Quecksilbers wird im Manometer schwanken. Hat sich das Gleichgewicht hergestellt, so schliesst man *F*, erzeugt zum zweiten Mal ein Vakuum und so fort, bis die beiden Niveaus im Manometer in derselben horizontalen Ebene liegen. Das Rohr ist dann mit einem Gemisch bei dem thatsächlich vorhandenen Atmosphärendruck gefüllt. Mit der Quecksilberpumpe lässt sich dieser letztere Zustand, der wesentlich ist, immer leicht erreichen.

Bei der vorletzten Füllung sammelt man das Gasgemisch beim Austritt aus der Quecksilberpumpe und absorbiert es. Man muss immer konstatieren, dass die kleine zurückbleibende Luftblase von derselben Grössenordnung ist wie die zurückbleibenden Blasen der Gaskomponenten. Man ist dann sicher in betreff der Reinheit des in die Röhre eingeführten Gemisches.

Nachdem das Rohr bei Atmosphärendrucke gefüllt ist, zerdrückt man mit einer Flachzange in zwei benachbarten Orten das kleine Bleirohr, welches das Rohr mit dem Apparat verbindet, und zerschneidet das Bleirohr zwischen den beiden Quetschungen. Man verkittet die Cailletetsche Röhre wieder. Während dieser Arbeit schliesst man eine Gasblase zwischen dem Quecksilber und dem Kitt ein, um zu verhindern, dass das Quecksilber und das Bleirohr sich berühren, dann entfernt man den Kitt vorsichtig vom Rohr, das Quecksilber steigt allmählich in den gebogenen Teil und fällt tropfenweise in ein darunter gestelltes, Quecksilber enthaltendes Gefäss. Das aufrecht gehaltene Rohr

wird in den Behälter gethan, welcher auf einem, nach Belieben verstellbaren Träger ruht.

Man hängt jetzt zwei in Dezigrade eingeteilte Thermometer neben die Röhre: eins in Berührung mit der eigentlichen Röhre, das andere in der unmittelbaren Nähe der Erweiterung. Nachdem die Thermometer längere Zeit in dem Behälter, der unsere Apparate enthielt, waren, zeigten sie dieselbe Temperatur. Man liest diese Temperatur mittels eines in einiger Entfernung aufgestellten Visiers ab. Man lässt den Träger herunter und bestimmt mit Hilfe desselben Visiers das Niveau des Quecksilbers im gebogenen Teil der Cailletetschen Röhre. Somit hat man den Druck und die Temperatur des Gases. Man befestigt die Röhre sogleich im Block des Cailletetschen Druckapparates.

Es bleibt uns nun noch übrig, das Volum des Gases zu bestimmen. Hierzu wägt man den auf dem Träger befestigten, Quecksilber enthaltenden Behälter. Der Behälter wurde schon früher gewogen, man hatte ihm den zum Schliessen der Cailletetschen Röhre bestimmten Tropfen entnommen. Der Unterschied der beiden Gewichte ergiebt das Gewicht des in der Röhre enthaltenen Quecksilbers. Man kennt das Volum dieses Quecksilbers; indem man es vom Volum der Röhre abzieht, erhält man das Volum des Gases. Für das Gemisch No. 4 war das Quecksilbervolum 0·8018 ccm.

§ 7. Konstruktion einer Isotherme. Bestimmung der Tau- und Siedepunkte.

Nachdem wir die Röhre in dem Druckapparat befestigt und den Block mit dem mit Wasserstoff gefüllten Manometer und mit der Pumpe verbunden haben, wollen wir nun eine Isotherme konstruieren. Man führt das Quecksilber zunächst in die Röhre ein. Es muss eine trockene, glänzende Säule bilden. Diese Bedingung wird bei unseren sehr weiten Röhren nicht immer erfüllt sein. Bei den beiden ersten Gruppen tritt, wenn die relative Konzentration des leichter zu verflüssigenden Gases gross genug ist, die Verflüssigung schon im weiteren Teil der Röhre ein. Die Verflüssigung eines beliebigen Gemisches der dritten Gruppe, Methylchlorid-Schwefeldioxyd, findet immer bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Um diese Unannehmlichkeiten zu vermeiden, erwärmt man gleichzeichzeitig den Block und das Bad mittels eines runden Gasbrenners. Man komprimiert erst, wenn die Temperatur hoch genug ist, damit die Quecksilbersäule in der Röhre trocken bleibt, und lässt den Apparat

unter diesem Druck. Während der Dauer des Versuchs mit diesem Gemisch geht das Quecksilber nicht mehr in die Erweiterung zurück.

Ist die Temperatur, für welche man die Isotherme auffinden will, erreicht, so befestigt man den Hebel der Cailletetschen Pumpe durch einen daruntergestellten Pflock und bedient sich nur noch der Schraube. Mit ihrer Hilfe kann man den Druck sehr langsam und gleichmässig zunehmen lassen. Die Gleichgewichtszustände werden ohne Schwankung erreicht.

Einer der Beobachter bedient die Schraube und macht Manometerablesungen, der andere hält den Elektromagneten und den kleinen Rührer fortwährend in Bewegung. Ein Gehilfe beobachtet das Thermometer.

Die Ablesungen des Gesamtvolums und des flüssigen Volums in dem Kompressionsrohr des Manometers und des Thermometers geschehen gleichzeitig. Der Beobachter des Kompressionsrohres bestimmt den Zeitpunkt der Ablesungen. Dieselben dürfen nur gemacht werden, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, d. h., wenn das Niveau des Quecksilbers in dem Kompressionsrohr vollkommen konstant bleibt. Bei einem sorgfältig konstruierten Apparat bemerkt der Beobachter, welcher die Pumpe bedient und das Manometer abliest, den Augenblick des Eintretens des Gleichgewichts zur selben Zeit, wie der Beobachter des Kompressionsrohrs.

Bei diesen Versuchen beobachtete ich die das Gemisch enthaltende Versuchsröhre, Herr Morisot bediente die Pumpe und las den Druck im Manometer ab. Wir machten jedesmal zu gleicher Zeit das Zeichen zur Ablesung.

Der Taupunkt. Solange der Taupunkt noch nicht auftritt, lassen sich die Ablesungen ohne Schwierigkeit machen. Im Augenblick, in dem er sich einstellt, werden beide Beobachter durch sehr verschiedene Erscheinungen von dem bevorstehenden Eintreten desselben in Kenntnis gesetzt.

In der das Gemisch enthaltenden Röhre verflacht sich der Quecksilbermeniskus. Zu gleicher Zeit beschlägt sich die Quecksilbersäule, die vorher in ihrer ganzen Länge glänzend war, und wird in einer Ausdehnung von $^1/_2$ cm von ihrem Ende schwarz. Man sieht dann auf der Quecksilberkuppe eine sehr feine, glänzende, von der Flüssigkeit berührende Linie auftreten.

Die Verflachung des Meniskus und ihr Zusammentreffen mit der Änderung in dem Aussehen der Quecksilbersäule zeigen die Bildung von sehr kleinen Flüssigkeitstropfen an, welche sich auf der Oberfläche

des Meniskus niederschlagen und sich zwischen Quecksilber und Röhre drängen. Das Zusammentreffen dieser beiden Erscheinungen ermöglichen es, das Auftreten des Taupunktes mit grosser Genauigkeit festzustellen.

Das Manometer zeigt das Auftreten dieses Punktes ebenso genau. Solange das Gemisch im Zustande des ungesättigten Dampfes ist, hat man es in der That mit zwei miteinander verbundenen Manometern zu thun. Ihr Gang ist vollständig gleichmässig, aber im Moment, in dem der Meniskus seine Form ändert und das Quecksilber beschlagen wird, bemerkte der Beobachter des Manometers, während er die Schraube immerfort gleichmässig und sehr langsam dreht, keine Niveauänderung des Quecksilbers im Manometer. Das Quecksilber steigt nur noch in der Kompressionsröhre. Diese Erscheinung dauert nur eine sehr kurze Zeit; und doch ist sie so deutlich, dass der Beobachter des Manometers bei unseren ersten Versuchen an einen Leck glaubte.

Dies ist jedoch nicht der Fall. Denn nachdem die Flüssigkeit einmal vorhanden ist, steigt das Quecksilber gleichzeitig bei der kleinsten Umdrehung der Schraube in beiden Röhren; und nachdem einmal das Gleichgewicht hergestellt ist, bleiben die beiden Niveaus konstant, sogar unter viel höheren Drucken als dem des Taupunktes. In der Zeichnung der Grenzlinien haben wir den Punkt als Taupunkt angegeben, in dem der Meniskus sich ändert, und das Manometer stationär bleibt. Dieser Punkt lässt sich sehr genau bestimmen.

Der Siedepunkt. So verhält es sich auch mit dem Siedepunkt. Um diesen letzteren zu beobachten, muss man die Flüssigkeit fortwährend schütteln und den Druck nur mit der grössten Sorgfalt steigern. Wenn das Volum der Dampfphase so weit komprimiert ist, dass es nur noch eine Länge von 3—4 mm in der Kompressionsröhre einnimmt, genügt das Schütteln allein, ohne Vermehrung des Druckes, um das ganze System flüssig zu machen.

Während dieser Kondensation steigt das Quecksilber in der Kompressionsröhre, und der Beobachter des Manometers muss achtgeben, den Druck konstant zu halten. Die letzte Gasblase verschwindet sehr langsam. Man steigert jetzt den Druck um ein beträchtliches; darauf vermindert man denselben langsam, während man den Rührer fortwährend in Thätigkeit hält. Die Gasblase erscheint dann bei demselben Drucke, bei welchen sie vorher verschwand. Erst nachdem die Gleichheit der beiden Drucke festgestellt ist, kann der einer Grenzlinie entsprechende Punkt in die Zeichnung eingetragen werden.

Zur Beobachtung des Siedepunkts ist es unumgänglich notwendig, dass das Ende der Kompressionsröhre kugelförmig abgerundet ist. In

einer zugespitzten Röhre kann der Rührer nicht bis in die enge Spitze eindringen, und folglich werden die Resultate ungenau. Das abgerundete Ende hat ausserdem noch den Vorzug, eine Linse zu bilden, und dadurch zu ermöglichen, dass man noch eine sehr kleine Gasblase wahrnehmen kann.

Bei der Bestimmung des Siedepunktes ist die Bethätigung des kleinen Rührers sehr wesentlich. Rührt man während der Kompression nicht genügend, so verschwindet die Blase bei einem bedeutend höheren Druck (ungefähr drei Atmosphären), als dem Siedepunkt. Der Fehler ist noch grösser, wenn man während der Druckabnahme nicht genügend rührt. Der Druck, bei dem die Gasblase erscheint, ist dann viel kleiner als der Druck des Siedepunkts. Ferner tritt die Blase nicht, wie es sein sollte, in einem Punkte auf, sie nimmt häufig eine Länge von 1 cm in der Röhre ein. Die Verdampfung der Flüssigkeit wird unter diesen Bedingungen sehr verzögert, findet aber, wenn sie sich einstellt, plötzlich sehr reichlich statt.

Die Möglichkeit, den Siedepunkt genau beobachten zu können, hängt also von der vollständigen Bewegungsfreiheit des Kuenenschen Rührers ab, nachdem das Gemisch völlig verflüssigt ist. Deshalb muss seine Länge etwas geringer als die von der Flüssigkeit in der Röhre eingenommene Länge sein. Qualitative Versuche, welche den Messungen vorangingen, haben ergeben, dass sogar bei der maximalen Breite der Cailletetschen Röhre und einem Gesamtvolum von 54 ccm ein Kuenenscher Rührer von 2 cm Länge zu gross ist. Bei niedriger Temperatur hat die Flüssigkeit nicht immer eine Länge von 2 cm in der Röhre. Der Rührer klemmt sich zwischen dem Quecksilber und dem Ende der Röhre ein und kann nicht mehr funktionieren. Der Siedepunkt lässt sich also nur unter sehr ungünstigen Bedingungen bestimmen. Man kann in der That den Teil der homogenen flüssigen Isotherme gar nicht bestimmen, denn man kann bei dem Flüssigkeitsvolum keine Korrektur für das Volum des Rührers anbringen, weil der Rührer sich zum Teil in der Flüssigkeit, zum Teil in dem Quecksilber befindet.

§ 8. **Die Genauigkeit der Messungen. Die Fehler.**

Aus dem vorhergehenden ergiebt sich, dass die Bestimmung der Grenzlinien, d. h. der geometrischen Orte der Tau- und Siedepunkte, sehr genau ist. Man hat aus den früheren Entwickelungen gesehen, dass das Feststellen der Grenzlinien einen wentlichen Teil der Untersuchung der Gasgemische bildet.



Die Temperatur ist bis zu $^1/_{10}{}^0$ bestimmt; die Ablesungen am Wasserstoffmanometer sind bis auf $^1/_{10}$ mm genau. In den ungünstigsten Teilen der der Manometerteilung entsprechenden Druckkurve, d. h. bei ungefähr 100 Atmosphären, bringt diese Annäherung einen Fehler von 0·2 Atmosphären in der Ablesung der Drucke mit sich. Die Genauigkeit ist grösser bei mittleren und kleinen Drucken, deren Werte mit einem Fehler von weniger als $^1/_{10}$ Atmosphäre behaftet sind. Da in der Zeichnung der Grenzlinien die Temperaturen und Drucke in demselben Masstab angegeben sind, so haben Abscissen und Ordinaten eines Punktes dieselbe Annäherung.

Bei der Bestimmung der Zusammensetzungen mit Hilfe der Drucke trägt das Kathetometer einen in Fünfzigstel geteilten Vernier, dagegen ist das Fortinsche Barometer nur mit einem in $^1/_{20}$ mm geteilten Vernier versehen. Wir nehmen also an, dass die Genauigkeit der Ablesung $^1/_{20}$ mm nicht überschreitet, da der Wert des Atmosphärendruck in der Berechnung der Zusammensetzungen nur in Summen oder Differenzen auftritt. Diese Annäherung bedingt bei den Zusammensetzungen im Mittel einen Fehler, welcher niemals die vierte Dezimale erreicht.

Bei der Ablesung der Volume in der Versuchsröhre kann man noch $^1/_{10}$ mm erkennen. Hieraus ergiebt sich für den numerischen Wert der Volume der Flüssigkeit und des Dampfes (diese Volume sind auf die Einheit der Masse des gesamten Systems bezogen) ein Fehler, der nie zwei Einheiten der dritten Dezimale erreicht. Bei den Flüssigkeits- und Dampfvolumen sind also die dritten Dezimalen noch genau.

In der Berechnung der spezifischen Flüssigkeitsvolume, deren Tabelle in Kapitel VII angegeben ist, wird dieser Fehler durch den Faktor $X-s$ im Nenner vergrössert, welcher Faktor in gewissen Fällen klein sein kann. Dieser Faktor bringt in die spezifischen Volume der Flüssigkeit einen Fehler hinein, der bis zu acht oder neun Einheiten in der dritten Dezimale betragen kann. Man kann also in den numerischen Werten dieser Volume nur noch auf zwei genaue Dezimalen rechnen, und für die ersten Flüssigkeitsvolume, die sich auf die retrograde Kondensation bei einer Temperatur von 89·6° beziehen, muss auch die zweite Dezimale als ungenau bezeichnet werden. Dieser Fehler beeinflusst übrigens den Verlauf der den spezifischen Volumen entsprechenden Kurven nicht merklich.

Die spezifischen Volume des Dampfes einer Isotherme entlang sind mit einem Fehler von höchstens zwei Einheiten der dritten Dezimale behaftet.

Eine Korrektur für die Kapillarität ist beim Niveau des Queck-

silbers in der Versuchsröhre nicht angebracht worden. Wir haben gesehen, dass die Form des Quecksilbermeniskus sich, je nachdem es mit ungesättigtem Dampf, gesättigtem Dampf oder Flüssigkeit in Berührung kommt, ändert. Diese Form ist eine Funktion der Temperatur und zweifellos auch der Konzentration des Gemisches. Die daraus hervorgehende Korrektion ist mit so vielen Unsicherheiten behaftet, dass wir es vorgezogen haben, dieselbe zu unterlassen.

Wir haben lediglich eine Korrektur an den Flüssigkeitsvolumen angebracht, um den Fehler, der von dem Meniskus der letzteren herrührt, zu vermeiden, wobei wir die Annahme machten, dass der Meniskus die Gestalt einer Halbkugel hat.

Die Korrektur wegen des Volums des Rührers haben wir in allen Fällen angebracht.

Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kaliummetavanadat.

Von

L. Pissarjewsky.

(Mit einer Figur im Text.)

Die Salze der Übervanadinsäure der Formel MVO_4 wurden von A. Scheuer nach Pechards Methode erhalten und eingehend untersucht[1]).

Melikoffs und meine Untersuchungen haben gezeigt, dass es noch an aktivem Sauerstoffe reichere Übervanadinsäuresalze giebt, als die von Scheuer erhaltenen[2]).

Um noch ausführlicher diese Verbindungen zu studieren, habe ich die thermochemische Untersuchung der Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Salze der Übervanadinsäure unternommen. Ich teile in dieser vorläufigen Notiz die Resultate meiner Studien über die Wirkung von H_2O_2 auf Kaliummetavanadat und über die Lösungswärme KVO_3 und KVO_4 mit. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 8—10° gemacht.

I. Die Lösungswärme KVO_3 in Wasser.

1. Versuch		— 4·161 cal.
2. „		— 3·981
	Mittel	— 4·071 cal.

II. Die Lösungswärme KVO_4 in Wasser.

1. Versuch		— 4·269 cal.
2. „		— 4·040
	Mittel	— 4·155 cal.

III. Die Reaktionswärme: $KVO_3 + nH_2O_2$.

Die Anzahl der Moleküle von KVO_3	Die Anzahl der Moleküle von H_2O_2	Wärmetönung der Reaktion
1	1	+ 9·024 cal.
1	2	+ 17·772
1	3·5	+ 17·731
1	4	+ 17·689

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **16**, 284.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 405.

Ich habe genau dieselben Verhältnisse bei der Untersuchung der Wirkung von H_2O_2 auf Molybdänsäure erhalten [1]), wie man aus folgender Tabelle sieht:

$MoO_3 + H_2O_2$.

Die Anzahl der Moleküle von MoO_3	Die Anzahl der Moleküle von H_2O_2	Wärmetönung der Reaktion
1	1	+ 8·084 cal.
1	2	+ 12·328
1	3	+ 12·328
1	5	+ 12·440

Um diese Verhältnisse zu erklären, betrachten wir die Untersuchungen von Brode über die Wirkung von H_2O_2 auf MoO_3 [2]).

Brode zieht aus seinem Ausschüttelversuche mit Äther an Lösungen von $MoO_3 + nH_2O_2$ den Schluss, dass von einem Mole Molybdänsäure zwei Mole Peroxyd verbraucht waren unabhängig vom Überschusse des zugesetzten H_2O_2, also in der Lösung die Verbindung $MoO_3.2\,H_2O_2$ existiert, welche fast nicht in MoO_3 und H_2O_2 dissociiert.

Meine Messungen über die Bildungswärme der Übermolybdänsäure aus Molybdänsäure und Wasserstoffsuperoxyd führen, wie Brode richtig bemerkt, zu denselben Resultaten, weil die Wärmetönung der Reaktion (siehe oben) $MoO_3 + 2H_2O_2$ gleich ist der Wärmetönung der Reaktion $MoO_3 + 3\,H_2O_2$ und $MoO_3 + 4\,H_2O_2$, oder, mit anderen Worten, es tritt keine weitere Wärmetönung ein, wenn wir zu einer Lösung von $MoO_3.2\,H_2O_2$ weiteres Wasserstoffsuperoxyd bringen. — Wäre aber $MoO_3.2\,H_2O_2$ bedeutend zerfallen, so würde ein Hinzufügen neuen Wasserstoffsuperoxyds sicherlich eine neue Wärmetönung hervorrufen, wie ich bei Untersuchungen über die Bildungswärme der Überwolframsäure aus Wolframsäure und Wasserstoffsuperoxyd gefunden habe [3]). Man sieht das aus folgender Tabelle:

$WO_3 + H_2O_2$.

Die Anzahl der Moleküle von WO_3	Die Anzahl der Moleküle von H_2O_2	Wärmetönung der Reaktion
1	1	+ 0·889 cal.
1	2	+ 1·536
1	3	+ 2·001
1	4	+ 2·728
1	5	+ 3·233
1	6	+ 3·335
1	10	+ 3·466

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 24, 108.

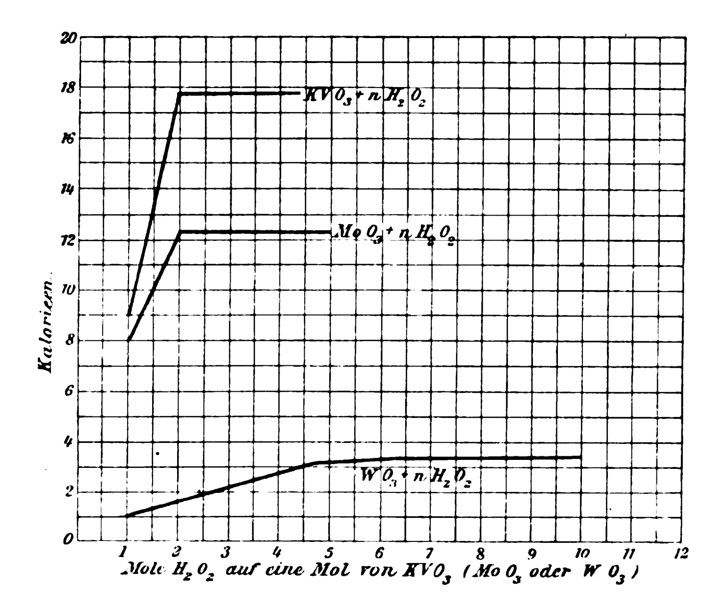
[2]) Katalyse bei der Reaktion zwischen H_2O_2 und HJ: Diese Zeitschr. 37, 300 (1902). [3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 24, 108.

Man muss also annehmen, dass $WO_3.2H_2O_2$ in der Lösung bedeutend dissociiert ist.

Ausschüttelversuche von Brode bekräftigen diese Schlussfolgerungen aus meinen thermochemischen Versuchen.

Der thermische Effekt der Wirkung von H_2O_2 auf KVO_3 ist ganz analog der Wirkung von H_2O_2 auf MoO_3. Daraus folgt, dass es ausser dem Übervanadinsäuresalze der Formel KVO_4 in der wässerigen Lösung noch Komplexe $KVO_3.2H_2O_2$ giebt.

Wenn wir jetzt diese Resultate der thermochemischen Messungen über die Wirkung von H_2O_2 auf KVO_3, MoO_3 und WO_3 graphisch darstellen, dann bekommen wir solche Kurven:



Man kann aus dieser Tabelle sehen, dass die Kurven des KVO_3 und der MoO_3, bei welchen es sehr geringfügige Zersetzung in H_2O_2 und entsprechende Säure giebt, anfangs steil ansteigen, dann einen Knick erleiden und darauf parallel der Abscissenaxe verlaufen; die Kurve der WO_3 aber, wo man die bedeutende Zersetzung vermuten kann, steigt nicht so steil, und anstatt des Knickes hat sie eine schwache Krümmung.

Das bekannte Verfahren, aus dem Verlaufe der thermochemischen Wirkungen auf die Bindungsverhältnisse gelöster Stoffe zu schliessen, lasst sich also auch hier anwenden und führt zu den angegebenen Resultaten.



Das oben erwähnte Salz KVO_4 kann man nicht betrachten als doppelte Verbindung der Formel $KVO_3.H_2O_2$, welche sich nach der Gleichung: $KVO_3 + H_2O_2 = KVO_3.H_2O_2$ bildet; vielmehr muss man annehmen, dass dies ein Salz der Übervanadinsäure der Formel KVO_4 ist, welches sich nach der Gleichung: $KVO_3 + H_2O_2 = KVO_4 + H_2O$ bildet; dies geht aus den Analysen von Scheuer hervor, nach welchen diese Verbindung kein Wasser enthält und ganz genau der Formel KVO_4 entspricht.

Wenn wir jetzt von der Wärmetönung der Reaktion:

$$KVO_3 + H_2O_2 = KVO_3 + H_2O + 9{\cdot}024 \text{ cal.}$$

abziehen:

$$H_2O_2 = H_2O + O + 23{\cdot}100 \text{ cal.}$$

so erhalten wir: $KVO_3 + O = KVO_4 - 14{\cdot}076$ cal.

Also ist die Bildungswärme des KVO_4 in der wässerigen Lösung aus dem Kaliummetavanadat und Sauerstoffe $= -14{\cdot}076$ cal.

Was die zweite Verbindung von KVO_3 mit Wasserstoffsuperoxyd betrifft, in welcher das Verhältnis zwischen dem Vanadium und aktiven Sauerstoffe $V:O = 1:2$ ist, so kann diese Substanz auf Grund des oben Gesagten keine doppelte Verbindung der Formel $KVO_3.2H_2O_2$ sein. — Man kann diese Substanz betrachten entweder als doppelte Verbindung der Formel $KVO_4.H_2O_2$, und dann bekommen wir:

$$KVO_3 + 2H_2O_2 = KVO_4H_2O_2 + H_2O + 17{\cdot}731 \text{ cal.}$$

$$-(H_2O_2 = H_2O + O + 23{\cdot}100 \text{ cal.})$$

$$KVO_3 + O + H_2O_2 = KVO_4H_2O_2 - 5{\cdot}369 \text{ cal.}$$

oder als Salz der Formel KVO_5; wenn wir aus der Gleichung:

$$KVO_3 + 2H_2O_2 = KVO_5 + 2H_2O + 17{\cdot}731 \text{ cal.}$$

abziehen:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + 2O + 46{\cdot}200 \text{ cal.}$$

so erhalten wir: $KVO_3 + 2O = KVO_5 - 28{\cdot}469$ cal.

als Bildungswärme des KVO_5 in wässeriger Lösung aus KVO_3 und Sauerstoff.

Leipzig, 19. Februar 1902.

Referate.

31. Physikalische Reaktionen und das Massenwirkungsgesetz von Azariah T. Lincoln (Journ. Phys. Chem. 4, 161—187. 1900). Ein grosser Teil der Abhandlung ist der Zusammenfassung von Bancroft früher publizierter Betrachtungen (17, 191) gewidmet; diesen lag die Annahme zu Grunde, dass gewisse Fälle des heterogenen physikalischen Gleichgewichts durch Potenzformeln ausgedrückt werden können, welche den vom Massenwirkungsgesetz im Falle homogener chemischer Gleichgewichte verlangten analog sind. Denkt man sich beispielsweise zwei nicht mischbare Flüssigkeiten, welche mit einer bestimmten konstanten Menge einer dritten mit beiden mischbaren Flüssigkeiten eine homogene Mischung bilden, so wird angenommen, dass an dem Punkte, wo die Trennung in zwei Schichten gerade beginnt, die Quantitäten x und y der beiden nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten durch die Gleichung $x^n y = C$ verbunden sind, in der n und C willkürliche Konstanten sind, die jeden beliebigen positiven Wert haben können. Um den Gedanken zu bestätigen, dass diese Formel nicht bloss eine empirische ist, sondern den Ausdruck eines „neu entdeckten Naturgesetzes" darstellt, zeigt der Verf. durch Versuche, die genauer als die früher veröffentlichten sind, dass die Formel den Gleichgewichtszustand zwischen Benzol, Wasser und Äthylalkohol am Sättigungspunkt mit einer solchen Genauigkeit darstellt, dass zwischen den gefundenen und berechneten Werten der einen der Komponenten nur Differenzen, die nicht ein Drittel eines Prozents übersteigen, bestehen. Dem gegenüber muss der Ref. wiederum die Aufmerksamkeit auf die Thatsache lenken, dass jedes heterogene Zweiphasengleichgewicht durch die Zusammensetzung beider Phasen bestimmt ist, und dass, wenn die Zusammensetzung beider variabel ist, wie es im oben citierten Beispiel der Fall ist, eine Formel, welche, gleich der vorgeschlagenen, nur die Zusammensetzung einer von ihnen in Betracht zieht, keine andere als empirische Bedeutung haben kann. *A. A. Noyes.*

---

32. Die Siedepunktskurve für Mischungen von Äthylalkohol und Wasser von William A. Noyes und R. R. Warfel (Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 463—468. 1901). Es wurden Bestimmungen des Siedepunkts unter Atmosphärendruck im ganzen Bereich der Konzentrationen ausgeführt. Besondere Sorgfalt wurde verwendet auf die Mischungen, welche 92—100% Alkohol enthalten. Ein Minimum des Siedepunkts = 78·174° (0·126° unter dem des reinen Alkohols) wurde bei einem Alkohol von 96 Gewichts- oder 97·45 Volumprozenten gefunden.

A. A. Noyes.

---

33. Der Schmelzpunkt des Formylphenylessigesters von C. G. L. Wolf (Journ. Phys. Chem. 4, 123—129. 1900). Die Abhandlung ist zum grösseren Teil der Diskussion der Beobachtung gewidmet, dass der Ester, nachdem er während

einiger Stunden auf 100° erhitzt worden ist (wodurch er zum Schmelzen gebracht und zu einem beträchtlichen Teil in die Enolform übergeführt wird), viel schneller Krystalle der Ketoform ausscheidet, wenn er zuerst auf — 80° abgekühlt und dann bei 20° sich selbst überlassen wird, als wenn er direkt auf 20° abgekühlt und bei dieser Temperatur stehen gelassen wird. Der Unterschied wird dadurch erklärt, dass die Abkühlung auf die Temperatur, die viel weiter von der Gleichgewichtstemperatur absteht, die Rückumwandlung in die Ketoform beschleunigt. Hier bewirkt folglich Erniedrigung der Temperatur die Beschleunigung einer Reaktion.

A. A. Noyes.

---

34. Gefrierpunktskurve von Salzsäure und Phenol enthaltendem Wasser von J. A. Emery und F. K. Cameron (Journ. Phys. Chem. 4, 130—134. 1901). Die Verff. bestimmten einerseits den Gefrierpunkt der gesättigten wässerigen Phenollösung und andererseits die Gefrierpunkte der mit Phenol gesättigten 0·024 — 0·500 normalen Salzsäurelösungen. Die Gefrierpunktserniedrigungen waren die Summen der von den beiden Substanzen einzeln hervorgebrachten.

A. A. Noyes.

---

35. Über das System: Wasser, Phenol und Salzsäure von W. H. Krug und Frank K. Cameron (Journ. Phys. Chem. 4, 188—192. 1900). Die Verff. bestimmten die Temperaturen, bei denen festes Phenol aus der flüssigen Phenolschicht sich abzuscheiden beginnt, die sich herausbildet, wenn Phenol in Berührung mit Wasser oder verschieden konzentrierten Salzsäurelösungen gebracht wird. Mit reinem Wasser war der Gefrierpunkt des Phenols 1·365°; mit der konzentriertesten gebrauchten Salzsäure, die 131·3 g pro Liter enthielt, betrug er 17·195°. Die Ergebnisse sind keiner theoretischen zahlenmässigen Deutung fähig, da die von den Verff. zur Untersuchung gewählte Erscheinung die Resultierende zweier voneinander unabhängigen Wirkungen ist — erstens, der Verminderung der Löslichkeit des Phenols in Wasser durch die im Wasser gelöste Salzsäure, und zweitens der Erniedrigung des Schmelzpunktes des Phenols durch das in ihm gelöste Wasser.

A. A. Noyes.

---

36. Über die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen von H. M. Dawson und P. Williams (Journ. Phys. Chem. 4, 370—382. 1900). Zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur wasserhaltiger Salze verwenden die Autoren an Stelle der Zusammensetzung die Dichte und elektrische Leitfähigkeit der mit jeder der beiden festen Phasen gesättigten Lösungen. Die Resultate werden graphisch dargestellt, und der Punkt, in dem sich die zwei Kurven schneiden, wird zu bestimmen gesucht. Im Falle des Natriumsulfats giebt die Messung der Dichte ein vollkommen befriedigendes Resultat; die Messung der elektrischen Leitfähigkeit liefert in diesem Falle keine guten Resultate, weil in solchen konzentrierten Lösungen die Änderung dieser Eigenschaft mit der Konzentration zu langsam ist. Die Messung des Leitvermögens giebt dagegen im Falle weniger löslicher Salze, wie Versuche mit Thoriumsulfat [$Th(SO_4)_2 H_2O$] zeigten, ganz befriedigende Resultate. Nebenbei wird ein Apparat zur Bestimmung der Leitfähigkeit heisser gesättigter Lösungen beschrieben.

Die Umwandlungstemperaturen von $Na_2SO_4.10\,H_2O$, $MnCl_2.4\,H_2O$ und $Th(SO_4)_2.9\,H_2O$ wurden zu 32—38°, 58—59° und 47—48° respektive ermittelt. Der letztere

Wert, der um 4—5° höher ist, als der von **Roozeboom** gefundene, wurde durch die dilatometrische und die Dampfdruckmethode bestätigt. *A. A. Noyes.*

---

37. Die allotropen Formen des Selens von A. P. Saunders (Journ. Phys. Chem. 4, 423—513. 1900). Der grössere Teil dieser langen Abhandlung beschäftigt sich mit einer Zusammenstellung der Arbeiten über die Eigenschaften der verschiedenen Formen des Selens und einer kurzen Inhaltswiedergabe derselben. Auf Grund seiner eigenen Forschungen kommt der Verf. zum Schluss, dass Selen in drei verschiedenen Formen existiert, der flüssigen (einschliesslich des glasigen, amorphen und löslichen Selens), der roten krystallinischen und der grauen krystallinischen oder metallischen Form.

Die beschriebenen neuen Experimente bestehen aus einer grossen Zahl von dilatometrischen Messungen, durch die gezeigt wird, dass die metallische Form bis zu 220° die stabile Form ist; bei dieser Temperatur schmilzt sie, unterhalb dieser Temperatur zeigt sie keine Tendenz zum Übergange in eine der anderen Formen; glasiges Selen bleibt bei gewöhnlicher Temperatur Jahre lang unverändert, geht aber bei 60—80° in die metallische Form über; hier und da gelingt es, sie durch schnelles Erhitzen auf 180° zu bringen, bevor die Umwandlung eintritt.

Ausserdem werden qualitative Experimente beschrieben über den Einfluss einer grossen Anzahl von Flüssigkeiten auf amorphes Selen; eine Gruppe unter den Flüssigkeiten wandelt die amorphe in die rote krystallinische Form um, eine zweite Gruppe, bestehend ausschliesslich aus stickstoffhaltigen Verbindungen, wandelt sie in die metallische Form um, und eine dritte Gruppe, die sich aus Wasser und wässerigen Lösungen zusammensetzt, lässt sie unverändert. Einige ausgeführte Versuche machen es wahrscheinlich, dass die roten Krystalle einen labilen Schmelzpunkt bei 170—180° besitzen.

Endlich leitet der Verf. vermittelst einer kritischen Betrachtung der Resultate anderer Forscher und auf Grund einiger eigener Versuche die folgenden wahrscheinlichsten Werte für die spezifischen Dichten der verschiedenen Formen des Selens: 4·26 für die amorphe, 4·28 für die glasige, 4·47 für die rote krystallinische und 4·80 für die metallische Form ab. *A. A. Noyes.*

---

38. Eine Darstellung der Entropielehre von J. E. Trevor (Journ. Phys. Chem. 4, 514—528. 1900). In dieser Abhandlung wird eine mathematische Ableitung des fundamentalen Entropieprinzips ohne Bezugnahme auf die Eigenschaften idealer Gase versucht. *A. A. Noyes.*

---

39. Entropie und Wärmekapazität von J. E. Trevor (Journ. Phys. Chem. 4, 529—532. 1900). Die erlangte allgemeine Schlussfolgerung besteht darin, dass die Entropie eines Systems, vermehrt um die Wärmekapazität in Bezug auf einen umkehrbaren Weg, gleich ist der Änderung pro Grad, längs desselben Weges, des „Wärmevorrates" (Helmholtz' gebundener Energie) des Systems.

A. A. Noyes.

---

40. Dampfdruckbeziehungen in Gemischen von zwei Flüssigkeiten I, II und III von A. Ernest Taylor (Journ. Phys. Chem. 4, 290—305; 355—369; 675—689. 1900). Diese Abhandlungen beschreiben eine experimentelle Untersuchung der Dampfdrucke von Aceton-Wassergemischen und der Zusammensetzung der von ihnen gelieferten Dämpfe.

Der erste Teil beschreibt die angewandte Methode und den Apparat; an der Methode, die im Bestimmen der Siedepunkte unter gemessenen Drucken bestand, ist nur die Einrichtung hervorzuheben, welche die Vermeidung jeder Überhitzung bezweckte; das Siedegefäss wurde mit einer Mischung von Granatsteinen und Platinschnitzeln oder Silbertetraëdern gefüllt und in ein Wasserbad, dessen Temperatur um 8° die des Siedepunktes überstieg, bis an das Niveau der Flüssigkeit im Inneren des Gefässes eingetaucht. Die Zusammensetzung des Dampfes wurde in einer besonderen Operation ermittelt durch Abdestillieren von 20 ccm aus 220 ccm der Mischung und Bestimmung des Siedepunktes des Destillats unter Atmosphärendruck.

Der zweite Teil enthält eine Zusammenstellung der Versuchsresultate, ihre graphische Darstellung und eine Reduktion derselben auf abgerundete Temperaturen und Drucke. Die Siedepunkte des reinen Wassers und Acetons und ihrer Gemische, in Abständen von je 10% im Gehalt an einer der Komponenten, wurden bei verschiedenen Drucken zwischen 115 und 715 mm bestimmt. Die Zusammensetzung des Destillats wurde für jede Mischung bei zwei verschiedenen Drucken, 200—250 und 740 mm bestimmt.

Der dritte Teil enthält eine Diskussion der Resultate. Es wird gezeigt, dass solange als das Gemisch nicht mehr als 60% Aceton enthält, die Zusammensetzung des Dampfes bis auf 1—2% mit der aus der Formel für die Dampfdruckerniedrigung: $\log(p_0 : p) = n : N$ berechneten übereinstimmt; dabei muss aber das Wasser als das Lösungsmittel angesehen werden. Dieselbe Berechnung liefert, wenn man Aceton als das Lösungsmittel betrachtet, Resultate, die für sämtliche Konzentrationen von den beobachteten sehr weit abweichen. Dies ist wahrscheinlich der Thatsache zuzuschreiben, dass flüssiges Aceton aus einfachen, Wasser aus associierten Molekülen besteht. Das Henrysche Gesetz ist für keine der Komponenten gültig, wenn man nicht zur Annahme von komplexen Molekülen für jede derselben Zuflucht nimmt. *A. A. Noyes.*

---

41. Siedepunktsminima und Zusammensetzung des Dampfes von Morris R. Ebersole (Journ. Phys. Chem. 5, 239—255. 1901). Die Siedepunkte von Aceton-Benzolgemischen wurden im ganzen Konzentrationsbereich zwischen 0 und 100% bestimmt und ebenso die Zusammensetzung der von den Gemischen ausgesandten Dämpfe. Es existiert kein konstant-siedendes Gemisch. Um die Bancroftsche Hypothese zu prüfen, nach der zwei Komponenten, deren Dampfdruckkurven sich für irgend eine Temperatur schneiden, immer ein Gemisch mit einem Siedepunktsmaximum, resp. -minimum bilden, welches auch der Druck sein mag, stellte der Verf. sämtliche Substanzenpaare zusammen, deren Dampfdruckkurven sich schneiden, und findet, dass unter den 25 Paaren nur 20 der Hypothese gehorchen, indem sie konstant siedende Gemische bilden.

In gleicher Weise werden die Flüssigkeitspaare zusammengestellt, deren Dampfdruckkurven sich nicht schneiden, und das Resultat dabei gewonnen, dass einige unter ihnen Gemische mit Siedepunktsmaxima oder -minima bilden.

A. A. Noyes.

---

42. Lösende Wirkung von Dämpfen von A. T. Lincoln (Journ. Phys. Chem. 4, 715—731. 1900). Es wird gefunden, dass die von gesättigten wässerigen. Benzol- und Acetonlösungen der Benzoë- und Salicylsäure gelieferten Destillate nicht mehr von jeder dieser Säuren enthalten, als ihrem Partialdruck entspricht; daraus wird geschlossen, dass die Dämpfe aufeinander keine merkliche lösende Wirkung ausüben. Dies Ergebnis gilt auch für äthylalkoholische Lösungen von Kampfer und Naphtalin. Im Zusammenhange mit der Arbeit werden die Dampfdrucke der Benzoë- und Salicylsäure bis zu den Temperaturen von 157, bezw. 193° bestimmt. *A. A. Noyes.*

---

43. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht von Wilder D. Bancroft (Journ. Phys. Chem. 4, 705—708. 1900). In der Abhandlung wird der Zusammenhang zwischen dem Ausdruck für die Geschwindigkeit und dem für das Gleichgewicht im Falle einer stufenweise verlaufenden Reaktion erörtert.

A. A. Noyes.

---

44. Dissociationsstudien, II. von Wilder D. Bancroft (Journ. Phys. Chem. 5, 182—192. 1901). In dieser Abhandlung werden die bereits vorhandenen experimentellen Ergebnisse in Bezug auf die gegenseitigen Umwandlungen von Acetaldehyd, Paraaldehyd und Metaaldehyd unter dem Einfluss katalytischer Agenzien einer theoretischen Diskussion unterzogen. *A. A. Noyes.*

---

45. Der Schmelzpunkt des Chloralhydrats von C. G. L. Wolf (Journ. Phys. Chem. 4, 21—32. 1900). Der Verf. bestimmte den Schmelzpunkt des Chloralhydrats unter verschiedenen Bedingungen und gelangt zum Schluss, dass die von früheren Forschern gefundene Veränderlichkeit des Schmelzpunktes nicht der Existenz einer isomeren Form, sondern der Anwesenheit von Dissociationsprodukten in wechselnden Mengen zuzuschreiben ist. Wird die Kugel eines Thermometers mit Chloralhydrat überzogen und im Vakuum erhitzt, d. h. unter Bedingungen, bei denen die Dissociationsprodukte schnell als Dämpfe entweichen können, so schmilzt die Substanz nicht unterhalb 72°, bei welcher Temperatur sie sehr rasch sublimiert. Wird dagegen die Substanz in geschlossenem Rohre erhitzt, und wartet man lange genug, bis das Gleichgewicht zwischen fester, flüssiger und dampfförmiger Substanz erreicht ist, so liegt der Schmelzpunkt in der Nähe von 47°. *A. A. Noyes.*

---

46. Die Siedepunkte von Gemischen von Chloral und Wasser von Joseph C. Christensen (Journ. Phys. Chem. 4, 585—597. 1900). Der Zusatz von 5% Wasser zu reinem Chloral erniedrigt den Siedepunkt des letzteren um ungefähr 2°; Zusatz von 5% Wasser bringt den Siedepunkt auf seinen ursprünglichen Wert zurück, worauf weiterer Wasserzusatz den Siedepunkt langsam erhöht, bis er dem des Wassers, der um 3° höher liegt als der Siedepunkt des Chlorals, gleich wird.

A. A. Noyes.

---

47. Giftwirkung von Elektrolyten auf Fische von Louis Kahlenberg und Hugo F. Mehl (Journ. Phys. Chem. 5, 113—132. 1901). Vier verschiedene Fischarten wurden in Lösungen verschiedener Elektrolyte von variabler Konzen-

tration gebracht und die Zeit bis zum Eintritt des Todes bestimmt; Salzsäure und Salpetersäure wirkten gleich giftig; dagegen hatte Schwefelsäure eine gleiche Wirkung erst in doppelt so grosser Konzentration (in Äquivalenten). Silbernitrat und Sulfat waren gleich giftig und erzeugten den Tod sehr schnell sogar in ausserordentlich geringer Konzentration (0·00001-normal). Cyankalium und Merkurichlorid waren ebenfalls sehr giftig. Dagegen hatten sogar 0·01-normale Lösungen der Sulfate des Kupfers, Nickels, Kadmiums und Zinks eine nur langsame Wirkung, während Magnesiumsulfat, welches in normaler Lösung verwendet wurde, sich als sehr inert erwies. *A. A. Noyes.*

---

48. **Über den toxischen Wert des Merkurichlorids und seiner Doppelsalze** von Judson F. Clark (Journ. Phys. Chem. 5, 289—316. 1901). Der Verf. findet, dass die Giftwirkung sehr verdünnter Sublimatlösungen auf Schimmel und Hefepilze. Bakterien und Phanerogamen durch einen geringen Zusatz von Alkalichloriden oder Salzsäure bedeutend verstärkt, durch einen grösseren Zusatz dagegen geschwächt wird. In dem Masse als die Konzentration des Merkurichlorids steigt, tritt der durch den Zusatz von Substanzen hervorgebrachte Zuwachs der Giftwirkung immer mehr zurück, bis er schliesslich ganz verschwindet; es konnten daher Mischungen von Merkurichlorid und Chlornatrium hergestellt werden, deren toxische Wirkung man durch Zusatz von Wasser vergrössern konnte. Der Verf. erklärt die Zunahme der Giftwirkung auf Zusatz geringer Mengen von Chloriden durch die Bildung komplexer Ionen ($HgCl_4''$) und die später eintretende Abnahme durch die Umwandlung derselben in das undissociierte Salz Na_2HgCl_4. Es ist aber wahrscheinlicher, dass die Schwächung der Giftwirkung auf die Bildung anderer komplexen Ionen, die von den zuerst entstehenden verschieden sind, zurückzuführen ist.
A. A. Noyes.

---

49. **Die Theorie der elektrolytischen Dissociation im Lichte neuerlich festgestellter Thatsachen** von Louis Kahlenberg unter Mitwirkung von Arthur A. Koch und Roy D. Hall (Journ. Phys. Chem. 5, 339—392. 1901). Diese Abhandlung enthält neue Messungen der Leitfähigkeiten wässeriger Lösungen von 19 Salzen bei 0 und 95° für Konzentrationen zwischen vierfach- (oder einfach-) normal und $^1/_{2000}$- (oder $^1/_{8000}$-)normal: ausserdem die Bestimmung der von allen ihnen hervorgebrachten Siedepunktserhöhungen und der von vielen unter ihnen hervorgebrachten Gefrierpunktserniedrigungen bei verschiedenen Konzentrationen beginnend mit 0·1—0·2-normaler. In den 0·1—0·2-norm. Lösungen ist die Übereinstimmung zwischen den aus der Leitfähigkeit und den aus der Gefrierpunktserniedrigung abgeleiteten Dissociationsgraden in vielen, aber nicht allen Fällen, eine befriedigende. In den konzentrierteren Lösungen (1·0—2·0-norm.) besteht dagegen keine Übereinstimmung zwischen den beiden; beispielsweise berechnet man für die Sulfate zweiwertiger Metalle aus den Leitfähigkeiten eine Dissociation bis zu 20—26%, aus den Gefrierpunkten eine Dissociation Null. Siedepunktsbestimmungen liefern Werte, die von den aus den Leitfähigkeitsmessungen abzuleitenden noch stärker abweichen; für die Halogenide der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden berechnen sich nach der Siedemethode in zweifach- bis vierfachnormalen Lösungen Dissociationswerte, die höher sind als diejenigen, welche vollkommener Dissociation entsprechen. Alle diese Abweichungen, die der Verf. als ernste Argumente gegen die Dissociationstheorie vorführt, werden aber

zu solchen nur unter der höchst unwahrscheinlichen Annahme, dass die Gefrierpunktserniedrigung, resp. Siedepunktserhöhung, auch bei derart konzentrierten Lösungen, dass der osmotische Druck den Wert von 20—1000 Atmosphären erreicht, als ein Mass des Molekulargewichts zu verwenden ist.

Als andere Einwände gegen die Dissociationstheorie dienen dem Verf. ihre Unfähigkeit, eine genügend einfache Erklärung gewisser physiologischer Resultate zu liefern (**36**, 613—616), die Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes im Falle von Salzlösungen, die Existenz gewisser Ausnahmen zur Nernst-Thomsonschen Regel über den Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und dem Dissociationsvermögen, und das Verhalten nicht-wässeriger Lösungen in Bezug auf ihr elektrisches Leitvermögen. Der Verf. scheint den Standpunkt zu verteidigen, dass es unberechtigt und unratsam ist, die Theorie anzuwenden, weil sie nicht imstande ist, für sich allein sämtliche zugehörige Erscheinungen aller Arten von Lösungen zu erklären. Es ist kaum nötig hinzuzufügen, dass die Theorie eine viel zu grosse Anzahl angenähert quantitativer Bestätigungen gefunden hat, um durch solche Thatsachen, wie die vom Verf. vorgebrachten, umgestossen zu werden.

A. A. Noyes.

---

50. **Über die Wärme, welche entwickelt wird, wenn Flüssigkeiten in Berührung mit Pulvern gebracht werden** von C. E. Linebarger (Phys. Review **13**, 48—54. 1901). Zwei verschiedene Arten von gefällter Kieselsäure, bei denen die mittleren Durchmesser der Teilchen ungefähr im Verhältnisse 2 : 1 standen, wurden von den absorbierten Gasen sorgfältig befreit und in einem Kalorimeter mit fünf verschiedenen Flüssigkeiten behandelt. Die Wärmeentwickelung pro Gramm des Pulvers ist von der Menge der hinzugefügten Flüssigkeit, wenn diese ein bebestimmtes Minimum übertrifft, unabhängig. Bei allen untersuchten Flüssigkeiten, mit Ausnahme des Benzols, war die von der Kieselsäure mit den Teilchen von halb so grossem Durchmesser entwickelte Wärme nahezu doppelt so gross, wie die von der Kieselsäure mit den gröberen Teilchen entwickelte; bei der Kieselsäure mit den feineren Teilchen waren die pro Gramm entwickelten Wärmemengen wie folgt: 13·80 Kal. mit Wasser, 12·15 Kal. mit Pyridin, 11·05 Kal. mit Nitrobenzol, 8·58 Kal. mit Toluol und 4·09 Kal. mit Benzol. *A. A. Noyes.*

---

51. **Die Formel für die Erniedrigung der Gefriertemperatur von Lösungen** von William Francis Magie (Phys. Review **12**, 240—244. 1901). Durch Betrachtung eines umkehrbaren Kreisprozesses und Anwendung der Energie- und Entropiegleichungen auf denselben leitet der Verf. eine Beziehung zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktserniedrigung, Schmelzwärme und spezifischen Wärmen ab, die er, abgesehen von einigen aufgezählten und unwichtigen bei der Ableitung gemachten angenäherten Annahmen, für vollständig genau hält. Der Ref. möchte aber darauf aufmerksam machen, dass die Formel insofern ungenau ist, als sie die von der Kompression der Lösung herrührenden Thermen vernachlässigt, und dass der in Betracht kommende osmotische Druck der der komprimierten Lösung, nicht der unter ihrem eigenen Drucke stehenden ist (**35**, 707). Der Verf. diskutiert die Unterschiede zwischen seiner Formel und der angenäherten van't Hoffschen und kommt zum Schluss, dass die von der letzteren geforderte direkte Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunktserniedrigung sogar im Falle wässe-

riger Lösungen von normaler Konzentration mit einer Genauigkeit zutrifft, welche die der experimentellen Bestimmung der Gefrierpunkte übertrifft.

A. A. Noyes.

---

52. **Das Dissociationsvermögen verschiedener Lösungsmittel. Eine Zusammenfassung** von Harry C. Jones (Amer. Chem. Journ. 25, 232—249. 1901). Die Abhandlung enthält keine neuen Versuche, giebt aber eine ausführlich geschriebene Übersicht über den Gegenstand, begleitet von zahlreichen Verweisungen auf die Originallitteratur. *A. A. Noyes.*

---

53. **Becquerelstrahlen, ein Résumé** von Oscar M. Stewart (Phys. Review 11, 155—175. 1900). Diese Abhandlung sei der Aufmerksamkeit derjenigen empfohlen, die einen vollständigen und zusammenhängenden Bericht über die neuen Errungenschaften auf dem im Titel genannten Gebiete wünschen.

A. A. Noyes.

Bücherschau.

A travers la matière et l'énergie par F. E. Blaise. 344 S. Paris, Ch. Delagrave, Preis Fr. 12.—.

Der Verfasser hat seinem Werke eine kurze Übersicht des Inhaltes vorausgeschickt, die es dem Leser sehr erleichtert, über Zweck und Ziel desselben zu einer Anschauung zu gelangen; sie sei deshalb wörtlich wiedergegeben.

„Studie über die Bewegung, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper, die Zustände der Materie, die Gesetze, welche sie regieren. Alle Eigenschaften der Materie sind auf Bewegungen zurückführbar. Im kosmischen Raume existiert kein Vakuum.

Wert und Funktion der Energie. Bildung der einfachen und zusammengesetzten Körper.

Die Materie und die Energie können angesehen werden als von einem gemeinsamen Substrat oder ersten Element abstammend; dies ist das Teilchen des Primäthers, dessen Eigenschaften und Dimensionen als Einheiten benutzt werden können. Indem sich die Teilchen des Primäthers gemäss den Gesetzen der Mechanik oder Elektrizität, was dasselbe ist, vereinigen, bilden sie die Atome aller einfachen Stoffe. Das ganze Weltall ist somit organisiert.

Mittels der Hypothese vom Teilchen des Primäthers als Einheit und erstes Element aller Körper lassen sich alle bekannten Gesetze: die der Elektrizität, der Mechanik, der Physik, der Chemie etc. auf das primordiale Gesetz der Mechanik zurückführen, dessen getreues Abbild das Gesetz von der Erhaltung der Materie und der Energie ist. Daraus ergiebt sich der Beweis der prinzipiellen Einheit aller Gesetze.

Homologie der Faktoren, Formeln und Bewegungen der Elektrizität und der Mechanik.

Die elektrischen Erscheinungen sind, wie die des Lichts, Bewegungserscheinungen des ersten Elements der Materie, nur in verschiedenen Zuständen.

Innere Natur der elektrischen Erscheinungen. Identität der Formeln der Gravitation mit denen der elektrischen Anziehung.

Notwendigkeit einer ersten Fundamentaleinheit, die von den gegenwärtig gebräuchlichen verschieden ist.

Wahrscheinliche Hypothese über die Bildung der Körper im Raume.

Gesetze der elektrischen Induktion, Wert des Studiums der Akustik, der Beobachtung der Pendelschwingungen und der elektrischen und magnetischen Phantome für die Deutung der elektrischen Induktion.

Nachweis der Ursachen, welche die Umwandlung der Massenbewegung in einem magnetischen Felde in elektrischer Bewegung beherrschen, und umgekehrt. Magneto- und dynamoelektrische Maschinen.

Anwendung der Gesetze der Elektrizität und der Mechanik auf die Lösung sozialer und moralischer Aufgaben und auf die Erklärung gewisser therapeutischer Erscheinungen und Massnahmen bei Lebewesen.

Sichere Existenz und absolute Notwendigkeit einer Energie, welche Intelligenz, Wollen, Vorstellung etc. besitzt, und welche, da sie keine Materie als Träger hat, ohne unmittelbare Beziehung zu dieser bleibt und daher kein materielles Äquivalent aufzuweisen gestattet.

Parallele zwischen den Wahrheiten, welche das religiöse Dogma und die Wissenschaft in ihren höchsten Begriffen uns darbietet."

Der Berichterstatter muss bekennen, dass ihm nach Einsicht in dieses Programm der Mut gefehlt hat, sich dem Studium von dessen Ausführung im Buche hinzugeben. Er kann daher nichts weiteres darüber sagen. *W. O.*

L. Boltzmann, leçons sur la théorie des gaz, trad. par A. Galotti. Avec une introduction et des notes de M. Brillouin. I. partie. 204 S. Paris, Gauthier-Villars 1902.

Die französische Übersetzung dieser berühmten Vorlesungen ist durch eine geschichtliche Einleitung von Brillouin bereichert, welche vorzüglich geeignet ist, den angemessenen Gesichtspunkt für das Studium des ausgezeichneten Werkes festzulegen. Nachstehend sei der Schluss dieser Einleitung wiedergegeben.

„Überaus einfach und fruchtbar in ihrer Gesamtheit ist die Molekulartheorie sicherlich; daher ist sie so wahr, wie eine wissenschaftliche Hypothese es nur sein kann. Aber nicht minder ist sie schwierig anzuwenden. Die Notwendigkeit, auf die allein der Beobachtung zugänglichen mittleren Resultate hinauszukommen, erfordert die Anwendung von statistischen und Wahrscheinlichkeitsmethoden; die Unwissenheit aber, in welcher wir uns bezüglich der genauen Eigenschaften der Molekeln und des Gesetzes ihrer Wechselwirkung befinden, giebt zu manchen Zweifeln über die Angemessenheit der Annahmen Anlass, welche wir während der Rechnung betreffs der gegenseitigen Unabhängigkeit der verschiedenen Wahrscheinlichkeiten machen. Oft scheint es auch unmöglich, die Theorie ohne die Annahme eines bestimmten Wirkungsgesetzes, sei es des Stosses oder der Abstossung nach $1/r^5$, weiter zu führen, während doch sicherlich in den Endgleichungen allgemeine Eigentümlichkeiten erscheinen, welche von diesem Wirkungsgesetz unabhängig sind. Die Schwierigkeiten sind demnach zahlreich, und jeder Forscher überwindet sie, wie er kann. Einheitlich in ihren allgemeinen Gedanken ist die



Molekulartheorie der Gase verschiedenartig in ihren Formeln. Es sind allerdings die gleichen allgemeinen Ideen, welche die Autoren in mathematischer Sprache auszudrücken sich bemüht haben; durch die Wahl der bewussten oder unbewussten Vereinfachungen aber, welche die mathematische Formulierung eines physischen Problems erfordert, hat jeder Autor den alten Spruch bestätigt: traduire c'est trahir. Daher stammen die Verschiedenheiten der Theorie, und es ist eine ungemein schwierige Frage, zu wissen, ob gewisse Punkte bei verschiedenen Autoren nur unvollkommen oder direkt falsch sind.

„Neben Clausius und Maxwell hat Boltzmann am meisten dazu beigetragen, den Betrachtungen Schärfe zu geben, und es ist ein gutes Glück für die Gelehrten aller Länder, dass er, nachdem er zahlreiche wichtige Abhandlungen über die verschiedensten Punkte der Gastheorie veröffentlicht hat, sich nun die Mühe genommen hat, eine wohlgeordnete Gesamtdarstellung zu geben, aus welcher man den gegenwärtigen Stand der Theorie und die Punkte ersehen kann, an denen Verbesserungen besonders wünschenswert und auch möglich sind.“ *W. O.*

Thermodynamique et chimie. Leçons élémentaires à l'usage des chimistes par P. Duhem. 496 S. Paris, A. Hermann 1902. Preis Fr.15.

Mit warmer Anteilnahme dürfen wir seit längerer Zeit die unermüdlichen Bestrebungen des berühmten Verfassers verfolgen, den Chemikern seines Landes die wissenschaftlichen Denkmittel der Energetik geläufig zu machen. Nachdem er soeben seine vierbändige „Mécanique chimique“ beendet hat, überrascht er seine Leser wieder mit einem stattlichen Bande von rund 500 Seiten, in welchem er das gleiche Ziel, aber von einem niedriger liegenden Ausgangspunkte ab anstrebt. Insbesondere werden die Voraussetzungen bezüglich der physikalischen und mathematischen Vorkenntnisse streng auf die beschränkt, welche durch den Baccalaureatsexamen gefordert werden. Ferner ist Sorge getragen worden, dass die erhaltenen Gleichungen in ihrer Bedeutung und Anwendung an durchgeführten experimentellen Beispielen erläutert werden.

Die nachstehende Inhaltsübersicht wird dem Leser ein deutliches Bild von dem Buche geben, da die sorgfältige und strenge Darstellungsweise, die dem Verfasser zu eigen ist, als bekannt vorausgesetzt werden darf.

Arbeit und lebendige Kraft. Wärmemenge und innere Energie. Die chemische Kalorimetrie. Chemisches Gleichgewicht und umkehrbare Umwandlungen. Die Prinzipien der chemischen Statik. Die Phasenregel. Systeme mit mehreren Freiheiten. Univariante Gebilde. Mehrfache oder Übergangspunkte. Die Verschiebung des Gleichgewichts. Bivariante Gebilde und indifferente Punkte. Eutektische Punkte und Umwandlungspunkte. Gemischte Krystalle und isomorphe Gemenge. Optische Antipoden. Legierungen. Kritische Zustände. Die chemische Mechanik der vollkommenen Gase. Kapillarwirkungen und scheinbare falsche Gleichgewichte. Wirkliche falsche Gleichgewichte. Ungleich temperierte Räume. Chemische Dynamik der Explosionen.

Wie man sieht, ist es wesentlich das Gebiet, welches Helm und van Laar in ihren Darstellungen der „mathematischen Chemie“ zusammengefasst haben. Doch vermisst man ein Kapitel über die Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge und noch mehr eins über elektrochemische Erscheinungen. Vielleicht füllt der Verfasser diese Lücke durch einen zweiten, ähnlichen Band aus.

Im einzelnen findet sich, wie bei dem Verfasser zu erwarten, vielerlei Klärung und Förderung der behandelten Gegenstände, wobei allerdings auch eine gewisse Einseitigkeit nicht verkannt werden soll. Auch darf dem nächsten Zwecke der Einwirkung auf die studierende Jugend seines Vaterlandes der Schlusssatz der Vorrede zu Gute gehalten werden. Die allgemeine Wissenschaft wird nicht vergessen, dass die Verbindung der Thermodynamik mit der Chemie zuerst erfolgreich und allgemein von Horstmann ausgeführt worden ist. *W. O.*

Thermodynamik und Kinetik der Körper von B. Weinstein. Erster Band. Allgemeine Thermodynamik und Kinetik und Theorie der idealen und wirklichen Gase und Dämpfe. XVIII + 484 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1901. Preis M. 12.—.

Fast alle bedeutenden Förderer der Thermodynamik (als Ausnahme ist insbesondere W. Gibbs zu nennen) haben neben der reinen Energetik sich die Pflege der kinetischen Hypothesen angelegen sein lassen. Sie haben aber alle gleichzeitig mehr oder weniger sorgsam darauf geachtet, dass beide Forschungsweisen insofern voneinander getrennt blieben, als die Ergebnisse der ersteren gesondert festgestellt und kinetische Betrachtungen als Ergänzungen dieser Grundlagen benutzt wurden. Wenn trotzdem namentlich in früheren Zeiten die Bedeutung der beiden Gebiete oft verwechselt wurde, und auch noch jetzt Neigung besteht, der Kinetik wenigstens einen gleichen Rang neben der Energetik anzuweisen, so haben jene grossen Forscher nicht Schuld daran.

In dem vorliegenden Werke wird nun dies Prinzip der klassischen Forscher verlassen, und beide Betrachtungsweisen werden neben und durch einander verwendet. Auch abgesehen von dem Masse der Wahrscheinlichkeit, welche man der kinetischen Hypothese zuschreiben will, muss man ein solches Verfahren von vornherein als bedenklich ansehen. Die Kinetik ist wandelbar, die reine Energetik ist es nicht oder nur im Sinne einer stetigen Entwickelung. Von der Betrachtung bewegter elastischer Kugeln ist die Kinetik stufenweise zu der Bewegung von Kraftzentren, von Momenten, von Ätherwirbeln bis zu der Auffassung vorgeschritten, dass sich durch den Raum irgend eine Verschiedenheit gegen die Umgebung bewegt, ohne dass gesagt werden soll, worin die Verschiedenheit besteht. Daraus ergeben sich ebensoviele Theorien von sehr verschiedenartiger Tragweite und Mannigfaltigkeit, deren Ergebnisse entsprechend verschiedene Bedeutung haben, und in den erzielten Formeln ist nicht immer leicht ersichtlich, was den allgemeineren und was den besonderen Annahmen angehört.

Dies sind die allgemeinen Bedenken, welche gegen ein Unternehmen, wie das vorliegende, geltend gemacht werden müssen. In der Vorrede bemerkt der Verfasser, der sie natürlich vorausgesehen hat, dass man in „anderer Weise nur zu bedeutungslosen Interpolationsformeln gelangt ist". Dem gegenüber darf betont werden, dass bereits die hypothesenfreie Fassung eines vorhandenen Problems und die Herausarbeitung der Fragen, welche zunächst an die Erfahrung im Sinne einer solchen Fassung gestellt werden müssen, nichts weniger als bedeutungslos ist. Müssen doch schliesslich auch die Ergebnisse kinetischer Betrachtungen auf ihren allgemeinen Inhalt untersucht werden, bevor sie als unzweideutiges wissenschaftliches Ergebnis gebucht werden können.

Soviel über die allgemeine Richtung des Buches. Dass es im übrigen eine Fülle sorgfältiger Arbeit birgt, braucht bei der bekannten Arbeitsweise des Verfassers kaum besonders betont zu werden. Indessen wird doch der fachkundige Leser an manchen Stellen ein genaueres Eingehen auf gewisse neuere Fortschritte der Wissenschaft, auch experimentellen Charakters, vermissen; das Werk macht den Eindruck, als sei es seit langen Jahren angelegt gewesen, aber nicht im ursprünglichen Stil bis auf den gegenwärtigen Stand der Forschung durchgeführt worden.

Schliesslich sei im Interesse des Verfassers und des möglichen Lesers eine Übersicht des Inhaltes des vorliegenden Bandes gegeben. Es enthält folgende Kapitel.

1. Wärme und Wärmeerscheinungen. — Begriff der Thermodynamik. Bewegung der Wärme; Wärmeabstufungen. Wärmeäquivalent. Spezifische Wärme und Temperatur. Absoluter Nullpunkt. Wärme und andere Naturerscheinungen. Definitionen.

2. Grundlagen der Wärmelehre. — Zwei Verfahrungsarten. Erster Hauptsatz. Zweiter Hauptsatz. Beweis nach Kirchhoff. Die Hauptsätze nach der kinetischen Wärmelehre.

3. Die Zustandsgleichungen der Körper, insbesondere der Gase und Flüssigkeiten. — Existenz einer Zustandsgleichung. Satz vom mittleren Virial und der mittleren lebendigen Kraft. Ableitung der Zustandsgleichungen.

4. Gleichungen und Darstellungen der Thermodynamik. — Homogene Körper; die spezifischen, latenten, Dehnungs- und Spannungswärmen. Entropie, Energie und thermodynamische Potentiale. Vorgänge besonderer Art. Erweiterung auf neue Variable. Graphische Darstellungen. Zusammengesetzte Systeme.

5. Zustandsgleichung und Kinetik der idealen Gase. — Die Zustandsgleichung. Ableitung des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes aus der kinetischen Theorie. Verteilung der Geschwindigkeiten in einem idealen Gase; Maxwellsches Gesetz. Besondere Geschwindigkeiten. Verschiedene Formen für das Gasgesetz. Erweiterung des Maxwellschen Gesetzes. Die mittlere Weglänge der Molekeln.

6. Thermisches Verhalten der idealen Gase. — Zustandsflächen und Zustandslinien; Ausdehnung und Spannung. Spezifische Wärmen, Energie, Entropie und Potentiale. Innere Energie, spezifische Wärme und Entropie der Gase. Gasgemische. Mechanische Definition der Entropie. Thermodynamische Flächen und Linien. Diffusion. Chemische Umsetzungen. Numerische Werte.

7. Bewegung, Reibung und Wärmeleitung in idealen Gasen. Maxwells Theorie der Gase. — Allgemeine Bewegungsgleichungen. Maxwells Theorie. Erweiterung, Deutung und Reibung derselben. Mittlere Weglänge und Stosszahl. Maxwells Theorie der Diffusion. Wärmeleitung.

8. Die wirklichen Gase. — Abweichungen vom idealen Zustande. Verschiedene Zustandsgleichungen. Innere Energie. Vergleich mit der Erfahrung. Kritische Grössen. Thermodynamik der Verdampfung und Verflüssigung. Isothermische Verdampfung. Bedingung für den kritischen Zustand. Spannung, Dichte, Verdampfungswärme, spezifische Wärme der Flüssigkeiten und Gase. Vollständige und reduzierte Zustandsgleichung nach dem Virialprinzip. Übereinstimmende Zustände.

W. O.



Drahtlose Telegraphie durch Wasser und Luft. Nach Vorträgen, gehalten im Winter 1900 von F. Braun. 68 S. Leipzig, Veit & Co. 1901. Preis M. 2.—.

Der Verfasser dieses leicht verständlichen Schriftchens hat bekanntlich eine Schaltung für die Herstellung und Aufnahme elektrischer Wellen erfunden, welche gestattet, mehr Energie in zweckmässigerer Anordnung in Bewegung zu setzen, als dies bei den früheren Systemen möglich war. Er berichtet in anregender Weise über die Entwickelung der Angelegenheit bei den Versuchen, sie ins Grosse zu übertragen. In dieser letzten Hinsicht ist das Schriftchen auch über seinen unmittelbaren Inhalt hinaus lehrreich, da insbesondere dem Laboratoriumsforscher die grosse Summe von Arbeit unbekannt zu sein pflegt, welche zwischen die Erfindung und Erprobung eines Verfahrens im Laboratorium und seine Übertragung in den grossen Betrieb eingeschaltet werden muss, um sie lebensfähig zu machen.

W. O.

Lehrbuch der technischen Gasanalyse. Kurzgefasste Anleitung zur Handhabung gasanalytischer Methoden von bewährter Brauchbarkeit. Auf Grund eigener Erfahrungen bearbeitet von Cl. Winkler. Dritte Auflage. XII + 224 S. Leipzig, A. Felix 1901. Preis M. 8.—.

Das nunmehr in dritter Auflage vorliegende Werk ist in den interessierten Kreisen zu bekannt, als dass eine ausführliche Anzeige an diesem Orte nötig wäre. In der Vorrede nimmt der Verfasser Gelegenheit, „überzeugungsgemäss auf dem bisher von ihm vertretenen Standpunkte zu verharren“ und als Grundlage der Berechnung die neuen Atomgewichte mit $H = 1$ zu benutzen. Da indessen für den vorliegenden Fall, wo die analytischen Daten fast nur in Gestalt von Volumverhältnissen erhalten und ausgedrückt werden, diese Grundlage fast gar nicht in Frage kommt, so wird die Brauchbarkeit des Werkes hierdurch nicht beeinträchtigt.

W. O.

Tonométrie par F. M. Raoult. — **Cryoscopie** par F. M. Raoult. Scientia, No. 8 und No. 13. Paris, C. Naud 1900 und 1901.

Die beiden vorliegenden Bändchen bilden die Hefte 8 und 13 einer von der Verlagshandlung Naud herausgegebenen Reihe kurzgefasster wissenschaftlicher Bearbeitungen bestimmter Gebiete, die nach Anlage und Umfang einigermassen an die in gleicher Sprache erscheinende Encyclopédie des aide-mémoire erinnern. Dass die beiden vorliegenden Bearbeitungen der Lehre von den Beeinflussungen des Dampfdruckes und Gefrierpunktes mittels gelöster Stoffe durch den Forscher, der ihre allseitige Bedeutung zuerst experimentell dargelegt hat, ein ganz besonderes Interesse beanspruchen darf, braucht nicht erst betont zu werden. Bilden doch diese beiden Schriften gleichzeitig eine Art von wissenschaftlichem Testament des jüngst dahingeschiedenen Gelehrten, der so spät erst zur Anerkennung seiner Verdienste gelangte. Angesichts der vielen Ungerechtigkeiten, die ihm widerfahren waren, wird man auch milder über die Ungleichheiten urteilen, welche sich gelegentlich in der geschichtlichen Darstellung geltend machen. *W. O.*

Die Zersetzung von Quecksilberchlorür durch gelöste Chloride. Ein Beitrag zur Kenntnis konzentrierter Lösungen.

Von

T. W. Richards und **E. H. Archibald**[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

Einleitung.

Schon vor langer Zeit hatte Miahle[2]) beobachtet, dass eine konzentrierte Kochsalzlösung auf Kalomel unter Bildung von kleinen Mengen Quecksilberchlorids einwirkt. Viele Jahre später hat der eine von uns[3]) ohne Kenntnis dieser Versuche die Reaktion nochmals entdeckt und gefunden, dass die Potentialschwankungen in der Ostwaldschen Normalkalomelelektrode von dem störenden Einflusse derselben herrühren. Damals wurde nachgewiesen, dass die Reaktion durch Verdünnen der Lösung sehr bedeutend zurückgedrängt wird, und dass es infolgedessen viel besser ist, eine $^1/_{10}$-norm. Lösung als Elektrolyten anzuwenden, statt einer normalen. Die damals zum erstenmal empfohlene „Zehntelnormalelektrode" wird seitdem allgemein benutzt.

Es wurde ferner gezeigt, dass weder Licht, noch Sauerstoff wesentliche Bedingungen der Zersetzung sind, dass aber die Reaktion durch Erhöhung der Temperatur sehr begünstigt wird. Seinerzeit wurde nicht versucht, die Angelegenheit zu ergründen, sondern nur angedeutet, dass die Reaktion möglicherweise durch eine katalytische Wirkung des aus dem gelösten Chlorid gebildeten Chlorions bewirkt wird.

Die damals versprochene Untersuchung dieses Problems liegt nun vor. Zweck dieser Abhandlung ist zu zeigen, dass die Reaktion im Zusammenhang steht mit den Chlorionen des Chlorids.

Man hat also hier wieder ein Beispiel des oft wiederkehrenden Falles, dass eine Reaktion nach genauerer Kenntnis ihrer Natur aus der Klasse der katalytischen Erscheinungen ausscheidet.

---

[1]) Übersetzt von C. Ernst.

[2]) Journ. Pharm. **26**, 108; Ann. Chim. Phys. (3) **5**, 177 (1842).

[3]) Proc. Amer. Acad. **33**, 1 (1897); Diese Zeitschr. **24**, 39 (1897).



Die angewandte Methode bestand darin, Kalomel während verschieden langen Zeiten mit Chloridlösung von verschiedenen Konzentrationen zu behandeln und den Fortschritt der Reaktion durch Bestimmung der gelösten Quecksilbermenge zu verfolgen.

Herstellung des Materials.

Schon an und für sich sehr reines Quecksilber wurde zur vollständigen Entfernung von etwa vorhandenen Verunreinigungen, die einen grösseren Lösungsdruck als Quecksilber haben, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat behandelt und darauf in einem feinen Strahl durch 10%ige Salpetersäure getropft. Das Kalomel wurde bei möglichst niedriger Temperatur nochmals sublimiert und gründlich mit Wasser und der jeweilig zu benutzenden Lösung gewaschen. Der eine von uns[1] hatte früher gezeigt, dass die Povenienz des Kalomels gleichgültig ist. Natriumchlorid wurde mit reiner Salzsäure aus einer gesättigten Lösung des sogenannten „chemisch reinen" Salzes gefällt. Es wurde dann noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert und vollständig getrocknet, um etwa noch anhaftende Spuren Säure zu entfernen. Reines Calciumnitrat wurde durch oft wiederholtes Umkrystallisieren dargestellt. Dasselbe wurde dann in Karbonat und dieses in Chlorid übergeführt. Mehrfaches Umkrystallisieren entfernte jede Spur Nitrat und ionisierten Wasserstoff aus dem Chlorid. Baryumchlorid wurde zunächst aus einer stark salzsauren Lösung, darauf aus einer wässerigen Lösung durch reinen Alkohol gefällt. Gegen Methylorange verhielt es sich völlig neutral. Kadmiumchlorid wurde durch Auflösen des reinen Metalls in reiner Säure und zweimaliges Umkrystallisieren dargestellt. Das Salz wurde vollständig getrocknet, um gegen ionisierten Wasserstoff sicher zu sein, der sich in diesem Falle weniger leicht entdecken lässt. Die Salzsäure selbst wurde durch nochmalige Destillation gereinigt, wobei die reinste käufliche Säure als Ausgangsmaterial diente.

Apparat und Methode der Analyse.

Es war notwendig, die Gemische lange Zeit auf konstante Temperatur zu erwärmen. Sie wurden deswegen in grosse Reagensgläser von 60 ccm Inhalt gebracht und diese nach der von Schröder[2] angegebenen Weise in einem Ostwaldschen Thermostaten rotiert. Bei den verdünnteren Lösungen wurde der Inhalt mehrerer dieser Röhren für je eine Analyse

[1] Richards, Proc. Amer. Acad. 83, 1 (1897).

[2] Richards und Faber, Amer. Chem. Journ. 21, 168 (1899). Das benutzte Thermometer wurde natürlich in geeigneter Weise geprüft.



genommen, dagegen genügten bei den konzentrierteren 50 ccm. Die Röhren wurden mit Gummistopfen verschlossen, die vorher in verdünnter Alkalilösung ausgekocht und aufs peinlichste abgerieben und gewaschen wurden. Jede Röhre wurde mit einem grossen Überschuss an Kalomel, ungefähr $^1/_{10}$ g Quecksilber und 50 ccm einer Chloridlösung beschickt. Nach leichtem Schütteln bedeckte sich der zuerst abgesetzte Niederschlag mit einer Schicht eines grauen, teilweise reduzierten Stoffes, der, weil er langsamer zu Boden sank, eine bessere Gelegenheit zu weiterer Reduktion gab. War das Gleichgewicht durch langes Schütteln erreicht, so verteilte sich dieser graue Stoff gleichmässig im Niederschlag und sammelte sich nicht mehr auf der Oberfläche desselben an. So ergab die Abwesenheit einer grauen Schicht nach dem Absetzen ein grobes Anzeichen für die Vollendung der Reaktion.

Nach 5—6stündigem Schütteln im Thermostaten bei $25^0 \pm 0,05$ wurde eine der Röhren geöffnet, ihr Inhalt filtriert und die gelöste Menge Quecksilber analystisch bestimmt. In Interwallen von je einer Stunde wurden weitere Röhren ähnlich untersucht, und nach 7 oder 8 Stunden wurde in keinem Falle mehr eine Änderung der Quecksilberkonzentration wahrgenommen. Offenbar ist ein Gleichgewichtszustand bald erreicht, und die Reaktion kann nicht als eine katalytische angesprochen werden. Die weiter unten angegebenen Werte sind natürlich die diesem Maximum entsprechenden.

In dieser Abhandlung ist keine Angabe über die Korngrösse des Kalomels gemacht. Ostwald[1]) hat kürzlich gezeigt, dass die Korngrösse des Bodenkörpers ein wichtiger Faktor unter den die Konzentration einer gesättigten Lösung bestimmenden Bedingungen sein kann, und folglich auch für das in Frage kommende Gleichgewicht. In betreff dieses Punktes braucht nur erwähnt zu werden, dass wohl die absoluten Werte der Löslichkeit mit der Korngrösse sich ändern können, dass aber die relativen Werte, auf welche allein unsere Schlüsse basiert sind, dadurch nicht beinflusst werden. Dies ist der Fall, weil immer dasselbe Kalomelpräparat benutzt wurde. Übrigens können die Korndurchmesser nicht sehr klein gewesen sein, da das Kalomel sublimiert wurde, und dasselbe notorisch schwer zu Pulver zu verreiben ist. Deswegen werden wir einen der ebenen Fläche entsprechenden Wert erreicht haben.

Aus einer Anzahl von Versuchen geht hervor, dass das gelöste Quecksilbersalz als Merkurisalz vorhanden war. Die sichtbare Abschei-

---

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 495 (1900).

dung von Quecksilber während der Reaktion genügt fast, um dieses zu beweisen. Auch wurde sowohl Permanganat als auch Bichromat nach Zusatz zu einer viel gelöstes Quecksilber enthaltenden Lösung nur spurenweise reduziert. Die geringe Entfärbung, die beobachtet wurde, war nicht erheblicher als die durch eine Lösung von Merkurochlorid in reinem Wasser hervorgebrachte. Andererseits bewirkte ein Zusatz geringer Mengen von Zinnchlorür reichliche weisse Niederschläge von Kalomel.

In allen Fällen, mit Ausnahme von Kadmium, wurde das in der Lösung vorhandene Merkurisalz als Sulfid bestimmt. Der schwarze, durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag wurde in einem Goochtiegel gesammelt, mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und wieder mit Alkohol gewaschen und schliesslich bei 100° getrocknet. Es wurde so genügend gute Übereinstimmung zwischen den fast immer doppelt ausgeführten Analysen erzielt. In den $^1/_{10}$-normalen Lösungen von Natriumchlorid war die Menge des Merkurichlorids zu gering, um gesammelt werden zu können, sie wurde deshalb kolorimetrisch durch Vergleichen mit bekannten Lösungen ähnlicher Verdünnungen bestimmt.

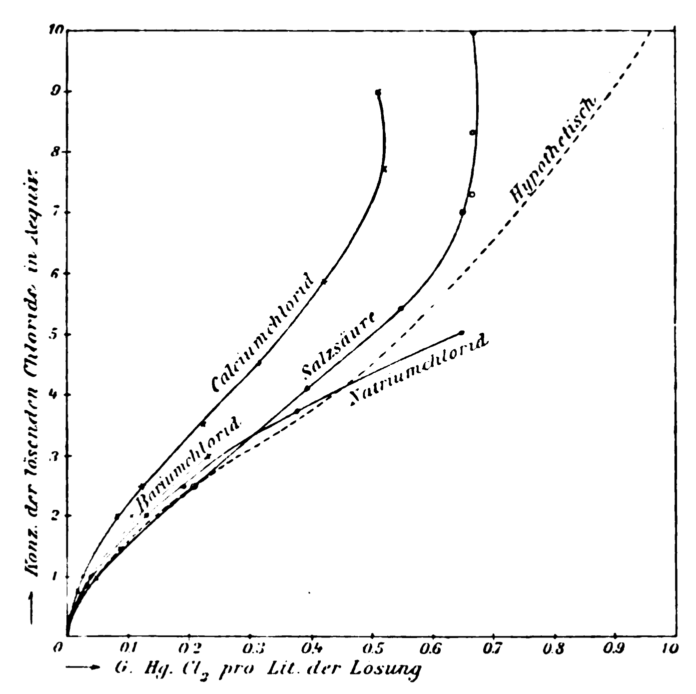
Folgende Tabelle bedarf keiner weiteren Erklärung. Aus den in der letzten Vertikalreihe verzeichneten Quotienten lässt sich die Änderung des Verhältnisses zwischen den gebildeten Quecksilberchloridmengen und den Mengen Chlornatrium erkennen. Die Werte der dritten Kolumne wurden aus denen der zweiten berechnet, und die Werte der fünften Kolumne aus denen der dritten und vierten.

Merkurichlorid in Chlornatriumlösungen.

No des Experiments	Gewicht der genommenen Lösung	Volume der Lösung	Gewicht des gefundenen HgS	Gewicht des $HgCl_2$ in 1 Liter Lösung	c Mittl. Gew. des $HgCl_2$ in 1 Liter Lösung	C Konz. der $NaCl_2$-Lösung in g-Äquiv.	$1000\frac{c}{C}$ mg $HgCl_2$ pro $^1/_2$ Mol $NaCl_2$
	g	ccm	mg	g	g	äquiv.	
1	—	—	—	0·004 (?)	0·004 (?)	0·10	41·0 (?)
2 a	64·5	62·0	2·2	0·041	0·041	1·00	41·5
2 b	66·1	63·5	2·3	0·042			
3 a	65·9	61·1	6·8	0·130	0·129	2·00	64·5
3 b	80·3	74·5	8·2	0·128			
4 a	75·4	68·8	11·4	0·194	0·194	2·50	77·6
4 b	83·0	75·7	12·6	0·194			
5 a	73·8	64·6	21·1	0·382	0·380	3·80	100·0
5 b	80·3	70·3	22·8	0·379			
6 a	58·7	49·4	27·2	0·642	0·643	5·00	128·6
6 b	69·7	58·8	32·5	0·644			

Diese Verhältnisse, zusammen mit denen die Lösungen von drei anderen Chloriden betreffenden, sind in der Zeichnung graphisch dar-

gestellt. Wie ersichtlich, haben die Anfangspartien der vier Kurven dieselbe Tendenz, dagegen zeigen die Kurven bei den höchsten Konzentrationen einen sehr verschiedenen Verlauf.



Offenbar ist eine bestimmte Eigenschaft der verschiedenen Lösungen für die Reaktion verantwortlich zu machen, und da das Resultat der Reaktion eine Erhöhung der Valenz des Quecksilbers ist, so darf man schliessen, dass die bestimmte in Frage kommende Eigenschaft das Bestreben einer schon in der Lösung vorhandenen Molekülart, sich mit Quecksilberchlorid zu verbinden, ist. Dieser Schluss betreffs der Wirkung der Stoffe auf Quecksilberchlorür wird erhärtet, wenn man den Grad, bis zu welchem Quecksilberchlorür von den Lösungen verschiedener Chloride gelöst wird, in Betracht zieht. Lösungen von Chlornatrium lösen mit der Konzentration des Kochsalzes zunehmende Mengen Quecksilberchlorid, bis der Sättigungspunkt erreicht ist, während Salzsäurelösungen eine maximale Menge Quecksilberchlorid bei einer siebenfach normalen Konzentration lösen; bei noch höherem Salzsäuregehalt bleibt die gelöste Menge fast konstant[1]).

[1]) Homeyer und Reistert, Pharmaz. Zeitg. **33**, 738, citiert nach Corney, Dict. of Solubilities 227 (1896); Ditte, Ann. Chim. Phys. (5) **22**, 551; Engel, Ann. Chim. Phys. (6) **17**, 362. Siehe Corney, a. a. O.



Der Parallelismus in der Tendenz dieser löslichen Chloride, einerseits Quecksilberchlorid zu lösen, andererseits Quecksilberchlorür zu zersetzen, ist sehr bemerkenswert.

Ausser den vier in den Tabellen angegebenen Chloriden wurde noch eine besondere Reihe von Versuchen mit Kadmiumchlorid ausgeführt. Nachdem die Lösung mit Kalomel digeriert war, wurde sie analysiert, indem ein zusammengerolltes Kupferdrahtnetz hineingehängt, dieses darauf getrocknet, gewogen, in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht und nochmals gewogen wurde. Vorläufige Versuche zeigten, dass dies eine bequeme und genügend genaue Methode zur Bestimmung von Quecksilber bei Gegenwart von Kadmium war.

Löslichkeit von Quecksilberchlorid in Chlorbaryumlösungen.

No. des Experiments	Gewicht der genommenen Lösung	Volume der Lösung	Gewicht des gefundenen HgS	Gewicht des $HgCl_2$ in 1 Liter Lösung	c Mittl. Gew. des $HgCl_2$ in 1 Liter Lösung	C Konz. der $BaCl_2$-Lösung in g-Äquiv.	$1000\,\frac{c}{C}$ mg $HgCl_2$ pro $^1/_2$ Mol $BaCl_2$
	g	ccm	mg	g	g	äquiv.	
1 a	106·5	97·8	3·6	0·043	0·044	1·00	44·0
1 b	112·0	103·0	3·9	0·045			
2 a	101·8	89·8	6·7	0·087	0·088	1·50	58·6 (?)
2 b	120·3	106·1	8·0	0·088			
3 a	94·5	80·2	7·3	0·106	0·107	2·00	53·5
3 b	112·8	95·7	8·8	0·107			
4 a	131·2	103·8	20·5	0·231	0·231	3·00	77·0
4 b	106·8	84·5	16·7	0·231			

Löslichkeit von Quecksilberchlorid in Chlorcalciumlösungen.

No. des Experiments	Gewicht der genommenen Lösung	Volume der Lösung	Gewicht des gefundenen HgS	Gewicht des $HgCl_2$ in 1 Liter Lösung	c Mittl. Gew. des $HgCl_2$ in 1 Liter Lösung	C Konz. der $CaCl_2$-Lösung in g-Äquiv.	$1000\,\frac{c}{C}$ mg $HgCl_2$ pro $^1/_2$ Mol $CaCl_2$
	g	ccm	mg	g	g	äquiv.	
1	—	—	—	0·022	0·022	0·72	31·6
2	—	—	—	0·033	0·033	1·00	33·0
3 a	80·2	75·4	5·2	0·082	0·081	2·00	40·5
3 b	75·6	69·3	4·7	0·079			
4 a	75·4	68·2	6·9	0·118	0·118	2·50	47·2
4 b	78·4	70·9	7·2	0·118			
5 a	59·4	51·6	10·3	0·232	0·231	3·52	65·6
5 b	61·5	53·5	10·8	0·230			
6 a	92·2	76·5	21·0	0·320	0·322	4·64	69·3
6 b	99·4	82·5	22·8	0·323			
7 a	57·4	46·2	17·0	0·429	0·430	5·85	73·4
7 b	67·0	53·9	19·9	0·431			
8 a	48·7	37·0	16·4	0·518	0·518	7·80	66·4
8 b	76·4	58·1	25·8	0·519			
9 a	50·0	36·8	16·1	0·511	0·510	9·00	56·6
9 b	47·5	34·9	15·2	0·509			

Obgleich zwei-, vier- und achtfachnormale Lösungen angewandt wurden, konnte in keinem Falle eine Spur Quecksilber in der Lösung entdeckt werden. Ferner wurde nie ein grauer Niederschlag von reduziertem Quecksilber beobachtet, wenn die Kadmiumlösung zuerst mit Kalomel geschüttelt wurde. Man schliesst daraus, dass in gelöstem Kadmiumchlorid keine erhebliche Konzentration einer Molekülart vorhanden ist, die mit Quecksilberchlorid Verbindungen bilden kann. Dieser Schluss stimmt mit der Thatsache überein, dass der Temperaturkoëffizient des Potentials des Kalomelelektrode mit Lösungen von Kadmiumchlorid einige Unregelmässigkeiten zeigt, wenn man andere Chloride benutzt[1]).

Deutung der Resultate.

Es sind zwei Deutungen der beschriebenen Erscheinungen möglich. Einerseits kann man annehmen, dass sich das undissociierte Quecksilberchlorid mit dem undissociierten Anteil des Elektrolyten verbindet und ein undissociiertes Doppelsalz bildet, andererseits, dass nur das dissociierte Quecksilberchlorid mit dem Chlorion sich zu einem komplexen Ion verbindet. Durch folgende Überlegungen soll ein Versuch gemacht werden zu entscheiden, welche von beiden die wahrscheinlichere ist.

Löslichkeit von Quecksilberchlorid in HCl-Lösungen.

No. des Experiments	Gewicht der genommenen Lösung	Volume der Lösung	Gewicht des gefundenen HgS	Gewicht des $HgCl_2$ in 1 Liter Lösung	c Mittl. Gew. des $HgCl_2$ in 1 Liter Lösung	C Konz. der HCl-Lösung in g-Äquiv.	$1000\,\frac{c}{C}$ mg $HgCl_2$ pro $^1/_2$ Mol HCl
	g	ccm	mg	g	g	äquiv.	
1	—	—	—	0·034	0·034	0·83	41·0
				0·034			
2	—	—	—	0·048	0·048	1·00	48·0
				0·048			
3 a	132·0	126·7	22·4	0·206	0·207	2·50	83·0
3 b	179·0	171·8	30·6	0·208			
4 a	74·5	69·7	23·9	0·400	0·399	4·15	96·1
4 b	87·8	82·0	28·0	0·398			
5 a	85·2	78·1	36·6	0·548	0·548	5·48	100·0
5 b	75·8	69·5	32·6	0·548			
6 a	85·4	76·8	42·9	0·653	0·654	7·00	92·8
6 b	90·4	81·3	45·5	0·655			
7 a	82·6	73·8	42·7	0·676	0·675	7·30	92·3
7 b	95·6	85·5	49·3	0·673			
8 a	70·0	61·8	35·4	0·669	0·670	8·31	80·6
8 b	95·8	84·6	48·6	0·671			
9 a	115·0	99·6	57·7	0·672	0·673	10·00	67·3
9 b	123·0	106·5	61·4	0·674			

[1]) Richards, Proc. Amer. Chem. Soc. **33**, 1 (1897).

Die Gestalt des ersten Teiles der Kuren, wo die Konzentration des vorhandenen Quecksilbers schneller zunimmt als der entsprechende Anteil des Elektrolyten, lässt vermuten, dass der undissociierte Teil des letzteren der an der Reaktion beteiligte Stoff ist; aber die Kurve, welche eine Potenz der Konzentration des ionisierten Chlors darstellt, hat selbstverständlich einen ähnlichen Verlauf.

Es ist daher die allgemeine Gestalt der Kurve ein ungenügendes Kriterium für die Entscheidung zwischen diesen beiden Hypothesen.

Die Thatsache, dass konzentrierte Chlorkadmiumlösungen geringen oder gar keinen Einfluss auf Quecksilberchlorür haben, stützt die letztere der beiden Hypothesen, da konzentrierte Chlorkadmiumlösungen eine nur sehr geringe Konzentration von Chlorionen enthalten.

Einen mehr direkten Aufschluss über diese Frage erhält man durch Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit. Nach der ersten Hypothese, die das Vorhandensein eines undissociierten Doppelsalzes verlangt, muss die Leitfähigkeit der Salzlösungen durch Zusatz von Quecksilberchlorid erheblich vermindert werden. Thatsächlich fanden wir, dass das Hinzufügen von Quecksilberchlorid bis zum Sättigungspunkt zu einer doppelt normalen Chlornatriumlösung die Leitfähigkeit der Lösung nur wenig verminderte. Die Versuche von Le Blanc und Noyes[1]) ergeben ähnliche Resultate in Beziehung auf Salzsäure. Ferner haben diese Forscher durch Katalyse von Methylacetat gezeigt, dass die Konzentration des Wasserstoffions beim Zusatz von Quecksilberchlorid unvermindert blieb. Folglich ist die neue Verbindung als stark dissociiert anzusehen.

Weiteres Beweismaterial kann durch Vergleich mit den spezifischen Leitfähigkeiten konzentrierter Lösungen der untersuchten Chloride erhalten werden[2]). Bei Natrium- und Baryumchlorid findet man, dass die Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration, soweit man dieselbe verfolgen kann, zunimmt, dagegen zeigen Calciumchlorid und Salzsäure ein Maximum bei einer sechsfach normalen Konzentration. Die Übereinstimmung zwischen diesen Maxima und den in unseren Kurven bei siebenfach normaler Konzentration auftretenden ist genügend nahe, um eine wesentliche Beziehung zwischen der Ursache der Leitfähigkeit und derjenigen von Miahles Reaktion vermuten zu lassen.

Das bisher angeführte Beweismaterial spricht alles für die Auffassung, dass die Natur der Reaktion eine Addition von $HgCl_2$ zu

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 389 ff. (1890).

[2]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte 1898, 145—154.



Chlorion unter Bildung eines komplexen Ions ist. Dieser Schluss stimmt überein mit dem von **Le Blanc** und **Noyes** aus anderen Daten gefolgerten.

Es erübrigt noch, den Mechanismus der Reaktion zu ermitteln. Versuche von **Le Blanc** und **Noyes** haben diese Forscher veranlasst, anzunehmen, dass in verdünnten Lösungen, die einen Überschuss des löslichen Elektrolyten enthalten, das neue Ion bivalent ist, da es durch die Reaktion $2Cl' + HgCl_2 = HgCl_4''$ entsteht. Es wird gezeigt werden, dass auch unser Thatsachenmaterial diese Auffassung unterstützt.

Die Reaktion, mit welcher wir uns beschäftigen, kann vielleicht folgendermassen geschrieben werden:

$$\begin{array}{ccccc} & & xHCl \rightleftarrows xH^{\cdot} & + & xCl' \\ & & & & + \\ Hg_2Cl_2 & \rightleftarrows & HgCl_2 & + & Hg \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ \text{Festes } HgCl_2 & & HgCl_{(2+x)} & & \text{Flüssiges Quecksilber} \end{array}$$

Das Ion $HgCl_{(2+x)}$ wird der Träger von x negativen Elektrizitätsladungen sein. Der obige Ausdruck macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sondern soll nur die wesentlichsten Seiten der Reaktion in der möglichst einfachsten Form wiedergeben.

Die erste beachtenswerte Konsequenz ist, dass die Konzentration des undissociierten, aber gelösten Quecksilberchlorids konstant sein wird, da es durch eine Reaktion gebildet wird, in der zwei Niederschläge involviert sind. Folglich muss die Konzentration des Ions $HgCl_{(2+x)}$ proportional der $x$ten Potenz des Gehalts an Chlorion variieren.

Es ist sofort klar, dass x grösser als eins sein muss, denn in den weniger konzentrierten Lösungen nimmt die Konzentration des vorhandenen Quecksilbers schneller zu als die des lösenden Chlorids, während die Konzentratrion des ionisierten Chlors nach unserer Annahme weniger schnell zunimmt als das letztere.

Setzt man $x = 2$, so erhält man eine bessere Übereinstimmung. Nehmen wir an, dass die Konzentration der vorhandenen Ionen der spezifischen Leitfähigkeit proportional ist[1]), so finden wir, dass für bis zu doppelt normalen Lösungen die berechnete Kurve fast genau mit den wirklichen Mengen des gefundenen Quecksilbers übereinstimmt. Die spezifische Leitfähigkeit einer doppelt normalen Lösung von Salzsäure ist 0·505, die einer normalen Lösung 0·295. Die Quadrate dieser Zahlen sind 0·255, resp. 0·087, zwei Werte, welche sehr nahe proportio-

[1]) Die möglichen Gefahren dieser Annahme sind wohl bekannt. Sie wird einfach in Ermangelung genauerer Kenntnis gemacht.

nal den Gewichten 148 und 48 mg Quecksilber pro Liter sind, welche thatsächlich von einer doppelt normalen Kalomel-, resp. einer einfach normalen Salzsäurelösung gelöst wurden.

Bei konzentrierteren Lösungen stimmten die Resultate dieser Berechnung immer weniger gut mit den Thatsachen überein. Die thatsächlich gefundene Quecksilbermenge ist immer grösser als die berechnete. Offenbar kann die Verschiedenheit davon herrühren, dass ein Teil des neuen komplexen Salzes undissociiert bleibt. In die Berechnung geht bloss die Ionenkonzentration ein, während das bei der Analyse gewogene Quecksilber die Gesamtmenge ausmacht. Die genaue Berechnung des undissociierten Teils ist aus zwei Gründen nicht möglich; erstens ist die Art der Dissociation solcher dreiioniger Verbindungen wie Hg_2HgCl_4 ungewisser, zweitens haben wir keine Daten für den Betrag der Dissociation der Verbindungen für Konzentrationen, die über normale hinausgehen.

Trotz dieser doppelten Ungewissheit ist es möglich, eine annähernde Berechnung zu machen. Diese Thatsache genügt, um zu zeigen, dass die Schlussfolgerung im allgemeinen richtig ist. Die Annäherungsrechnung basiert auf der Thatsache, dass, soweit der Betrag der Dissociation der komplexen Säure bekannt ist, sie derjenigen von Salzsäure von derselben Konzentration gleich ist[1]). Macht man die Annahme, dass diese Beziehung in sehr mässig konzentrierten Lösungen besteht, und lässt man die Ungewissheit betreffs einer möglichen Existenz des Zwischenions $HHgCl_4'$ ausser Betracht, so kann das Verhältnis des undissociierten Komplexes berechnet werden, indem man einfach die angenommene Konzentration C des ionisierten Teils des Komplexes mit $\frac{1-a}{a}$ multipliziert, wo a der Dissociationsgrad der Säure ist. Die Gesamtkonzentration des vorhandenen Quecksilbers würde dann $C + C\frac{1-a}{a} = \frac{C}{a}$ sein. Hat aber das neue Ion die Formel $HgCl_4''$, so müsste die Konzentration desselben nach unseren früheren Überlegungen proportional dem Quadrat der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ sein, d. h. $\frac{C}{a} = k\frac{\varkappa^2}{a}$ [2]).

Diese Gleichung wurde an den Daten der folgenden Tabelle geprüft, indem für die Konstante k ein Wert angenommen wurde, der dem ersten Teil der Kurve am besten entspricht — nämlich 385. Die

[1]) Le Blanc und Noyes, Loc. cit.

[2]) $k\frac{\varkappa^2}{a} = k'\frac{\varkappa}{v}$, weil $a = \frac{\varkappa V}{\Lambda_\infty}$ und $k' = k.\Lambda_\infty$. Die kompliziertere Form wurde beibehalten, da ihre Bedeutung klarer hervortritt.



Bedeutung dieser etwas abweichenden Zahlen lässt sich am besten erkennen, wenn man die Resultate graphisch darstellt. Die Kurve, welche die Beziehung der Grösse $\frac{385\,\varkappa^2}{a}$ zur Konzentration der Salzsäure darstellt, ist in der Zeichnung S. 389 durch eine punktierte Linie angedeutet. Obgleich sie bei hohen Konzentrationen erheblich von der Kurve, welche die Menge des durch die Salzsäure gebildeten Quecksilberchlorids darstellt, abweicht, so hat sie doch denselben allgemeinen Charakter. Zieht man die vielen Unsicherheiten, einschliesslich der zweifelhaften Gültigkeit der Gleichung $a = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$, welche eine genaue Bestimmung beeinträchtigen, in Betracht, so ist die Übereinstimmung so gut, wie man billigerweise erwarten darf.

Angenähert berechnete Gesamtmenge des Quecksilbers.

Konzentration der HCl-Lösung in g-Äquival. pro Liter	$K =$ spezifische Leitfähigkeit der $HCl.\varkappa$[1]	K^2	$a = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$	$\frac{385\,K^2}{a}$	mg Hg pro Liter Lösung[2]
1	0·295	0·087	0·796	42	48
2	0·505	0·255	0·672	148	148
3	0·645	0·417	0·568	282	263
4	0·727	0·530	0·48	427	383
5	0·760	0·580	0·40	560	495
6	0·762	0·582	—	—	—
7	0·745	0·554	0·28	765	654
10	0·635	0·420	0·17	955	672

Entsprechende Kurven mit ungefähr demselben Grade der Übereinstimmung können für die anderen Chloride berechnet werden. Es ist vielleicht der Mühe wert, auf die Thatsache aufmerksam zu machen, dass die Menge des gefundenen Quecksilbers der verdünntesten Lösungen, die untersucht wurden — die $^1/_{10}$-norm. Natriumchloridlösung — obgleich sie sehr klein ist, doch zu gross ist, um dem theoretischen Wert zu entsprechen. Der Überschuss von ungefähr drei Milligrammen pro Liter über den von der Theorie verlangten Wert mag wohl von dem gelösten Kalomel herrühren, das selbst eine geringe, aber unbekannte Löslichkeit besitzt[3]).

[1]) Diese Zahlen wurden durch eine graphische Interpolation aus den Daten von Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen etc. 154 (1898) erhalten.

[2]) Durch Interpolation.

[3]) Die Versuche von Kohlrausch und Rose (Diese Zeitschr. **12**, 241. 1893) sind nicht entscheidend betreffs dieser Löslichkeit, da das Verhalten von gelöstem Kalomel zu wenig bekannt ist. Ihre Resultate scheinen anzudeuten, dass die Löslichkeit ungefähr drei oder vier Milligramm pro Liter beträgt.

Alle Gründe, welche die von Le Blanc und Noyes aus einer anderen Reihe von Thatsachen erhaltenen Schlüsse unterstützen, scheinen darauf hinzuweisen, dass, soweit man durch unsere heutigen Hilfsmittel feststellen kann, die Reaktion, welche wir untersucht haben, in ihrer einfachsten Form folgendermassen darzustellen ist:

$$Hg_2Cl_2 + 2Cl' = Hg + HgCl_4''.$$

Es ist von Interesse, das betrachtete Gleichgewicht nach der Gibbsschen Phasenregel zu klassifizieren. Von diesem Standpunkt aus darf man von dem System als einem solchen mit vier Komponenten sprechen — Wasser, gelöstes Salz, Quecksilber und Quecksilberchlorid. Es ist daher klar, dass wenn wir bei bestimmter Temperatur die vier Phasen, Quecksilber, Quecksilberchlorür, Lösung und Dampf haben, nur noch eine einzige Freiheit bestimmt zu werden braucht, um das ganze System zu bestimmen. Die Konzentration des Chlorions scheint diese sechste $(n + zd)$ Bedingung zu bilden, welche die in den Tabellen fixierten Punkte bestimmt.

Bei siebenfach normaler Konzentration des Elektrolyten scheint die Quecksilberkonzentration fast konstant zu werden, sie nimmt bei weiterem Zusatz eines löslichen Elektrolyten nicht mehr zu. Nach der Phasenregel kann eine derartige Erscheinung durch das Auftauchen einer neuen Phase verursacht werden. Diese neue Phase wäre natürlich eine, die Salzsäure aus der Lösung entfernen würde; folglich lässt sich ihr Vorhandensein oder ihre Abwesenheit leicht entdecken.

Thatsächlich haben wir gefunden, dass nach anhaltendem Schütteln mit Kalomel die ursprüngliche Konzentration von 9·22-norm. Salzsäure nur auf 9·20-norm. zurückging. Dies ist eine viel zu geringe Differenz, um von der Bildung einer neuen Phase herrühren zu können; sie muss entweder der Adsorption durch das Kalomel oder einem analytischen Fehler zugeschrieben werden.

Folglich muss die Konstanz des gelösten Quecksilbers irgend welchen Bedingungen innerhalb der Lösung zugeschrieben werden und nicht dem Auftreten einer neuen Phase.

Da die Reaktion, wie es scheint, vornehmlich durch die Wirkung des Chlorions bewirkt wird, so könnte sie benutzt werden, um die Konzentration des Chlorions — oder in den entsprechenden Fällen diejenige des Brom- oder Jodions — zu bestimmen. Namentlich würde dies beim ionisierten Chlor möglich sein, da hier die Menge des gelösten Quecksilbers zu klein ist, um andere in der Lösung vorhandene Gleichgewichte erheblich zu stören. Natürlich muss bei sehr verdünnten Lösungen die Löslichkeit des Quecksilberchlorids in Betracht gezogen werden.

Diese Tendenz des Quecksilberchlorids, das Chlorion zu addieren, ist eine äusserst interessante Thatsache. Andere ähnliche Erscheinungen werden immer häufiger mitgeteilt[1]). Die Tendenz des Kadmiums, ähnliche Komplexe zu bilden, ist wohl bekannt; sie wurde von Cushman unter Sängers Leitung als Methode, um Kadmium von anderen Metallen zu trennen, benutzt. In diesem Falle wurde das komplexe Ion durch Zusatz eines Überschusses von Natriumchlorid gebildet, wodurch die Fällung des Kadmiums durch Schwefelwasserstoff verhindert wird. Beim Verdünnen fängt das Kadmiumsulfid an auszufallen infolge der Spaltung des Ions in verdünnten Lösungen gemäss dem Massenwirkungsgesetz.

Dieselbe Tendenz wurde zur Erklärung der sonst unverständlichen Überführungszahlen der Kadmiumsalze herangezogen. Ganz kürzlich hat Noyes gezeigt, dass wahrscheinlich ein ähnliches Ion $BaCl_4''$ [2]) in Chlorbaryumlösungen existiert, und die Überführungszahlen von konzentrierten Calcium- und Magnesiumchloridlösungen geben zu der Vermutung Anlass, dass in diesen Lösungen noch eine grössere Konzentration von $CaCl_4''$ und $MgCl_4''$ vorhanden ist.

Es ist von Interesse, dass die Zersetzung von Merkurohaloiden unter ähnlichen Bedingungen beim Bromid viel weiter geht als beim Chlorid[3]) und noch weiter beim Jodid. Dies mag einfach von der grösseren Löslichkeit des Quecksilberbromürs und -jodürs herrühren, aber neben diesen Ursachen hat das Molekül vielleicht eine grössere Affinität zum Ion. Die Untersuchung der Überführungszahlen der Kadmiumsalze scheint zu zeigen, dass das Chlorid ionisiertes Chlor addieren muss, und es ist wahrscheinlich, dass dieselbe Beziehung im Falle von Quecksilber existiert.

Die oben mitgeteilten Thatsachen zeigen, dass eine genaue quantitative Analyse eines Merkurosalzes durch Fällung mit einem löslichen Chlorid nicht erwartet werden kann, ausser wenn das Chlorid nur in sehr geringem Überschuss zugefügt wird, und in dem Falle muss die Löslichkeit des Quecksilberchlorürs selbst in Rechnung gezogen werden. Wenn dagegen ein grosser Überschuss eines Merkurisalzes vorhanden ist, wie z. B. bei der kürzlich veröffentlichten Arbeit von Ogg[4]), so ist klar, dass die störende Wirkung der Nebenreaktion nach dem Massenwirkungsgesetz sehr stark zurückgedrängt werden muss.

Es ist möglich, dass die medizinale Wirkung von Kalomel von der kleinen, aber bestimmten Konzentration des komplexen Merkurisalzes,

[1]) Cushman, Diese Zeitschr. **34**, 368 (1895).

[2]) A. A. Noyes, Journ. Amer. Soc. **23**, 37—57 (1901).

[3]) Richards, loc. cit. [4]) Diese Zeitschr. **27**, 294 (1898).

welches durch die Einwirkung von Natriumchlorid oder Salzsäure im Darmkanal entsteht, abhängt. In jedem Falle wird man geneigt sein, eine vorsichtige Anwendung von anderen Chloriden in Verbindung mit Kalomel zu empfehlen.

Vorläufige Versuche mit Sulfaten zeigten, dass bei diesen Salzen die Tendenz, komplexe Verbindungen zu bilden, viel geringer ist als bei den Chloriden. Folglich werden die Latimer-Clark- und Westonelemente nicht sehr durch diese Art Nebenreaktionen beeinflusst.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich folgendermassen kurz zusammenfassen:

1. Die Wirkung von gelösten Chloriden auf Kalomel ist nicht katalytisch, sondern führt zu einem bestimmten Gleichgewicht.

2. Bei äquivalenten Lösungen, die weniger als fünffach normal konzentriert sind, haben Salzsäure und Chlornatrium ungefähr die gleiche Tendenz, die Reaktion zu bewirken. Chlorbaryum hat eine geringere Tendenz, Chlorcalcium eine noch geringere und Chlorkadmium keine bemerkbare.

Ber Betrag, bis zu welchem die Reaktion in Lösungen, die nicht zu konzentriert sind, fortschreitet, ist angenähert eine einfache Funktion des Quadrats der Konzentration des Chloridions. Diese Beziehung, in Verbindung mit einer Anzahl von anderen Überlegungen, deutet auf die Existenz eines sehr weitgehend dissociierten komplexen Ions $HgCl_4''$ in der Lösung hin und bestätigt somit die Untersuchungen von Le Blanc und Noyes.

4. Bringt man eine annähernd geschätzte Korrektur für die wahrscheinliche Konzentration des vorhandenen undissociierten, komplexen Salzes an, so lassen sich, wie es scheint, alle Daten, selbst bis zu zehnfachnormalen Lösungen, erklären.

5. Es wurde vorgeschlagen, die Reaktion als Mittel zur Bestimmung der Konzentration des Chlorions anzuwenden.

6. Die entsprechenden Reaktionen sind viel weniger markiert bei den Sulfaten, aber vielmehr bei den Bromiden und Jodiden.

7. Vorsicht ist notwendig, wenn man Quecksilber als Quecksilberchlorür quantitativ bestimmt.

Cambridge 1899—1901.



Über die Zersetzung der organischen Halogenverbindungen in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam.

Von

Richard Löwenherz.

(Mit 1 Figur im Text.)

Einleitung.

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitchrift **32**, 477 (1900) und **36**. 469 (1901) zwei Mitteilungen veröffentlicht: „Über die Zersetzung der organischen Halogenverbindungen in amylalkoholischer, resp. äthylalkoholischer Lösung durch Auflösen von Natrium". Die vorliegende Publikation enthält ähnliche Versuche, bei denen aber das Natrium durch Natriumamalgam ersetzt ist.

Es handelt sich also um die Untersuchung folgender Reaktion: Es wurde zu der alkoholischen Lösung einer organischen Halogenverbindung Natriumamalgam unter Umrühren zugesetzt und dann von Zeit zu Zeit bestimmt, wieviel Natrium sich gelöst, und wieviel Halogen sich abgespalten hatte. Als Lösungsmittel wurde Äthylalkohol genommen, in einigen Fällen zum Vergleiche auch Amylalkohol.

Um die Übersicht zu erleichtern, will ich zunächst kurz den Inhalt dieser Mitteilung angeben. Die Versuche wurden teils mit flüssigem, teils mit festem Natriumamalgam ausgeführt. Es stellte sich bald heraus, dass die Reaktion vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus bei Anwendung von Natriumamalgam viel komplizierter ist als bei Anwendung von Natrium allein. Bei Natrium allein war das Verhalten dadurch sehr einfach, dass sich alle bis jetzt untersuchten Halogenverbindungen in ungefähr gleicher Weise zersetzen, unabhängig davon, ob sie der Fettreihe oder der Benzolreihe angehören, und ob sie substituiert sind oder nicht, und welches das in ihnen enthaltene Halogen ist. Dieses ist bei Anwendung von Natriumamalgam nicht der Fall.

Ferner war gefunden worden, dass bei Anwendung von Natrium allein die Reaktion im allgemeinen nach folgender Formel [1]) verläuft:

$$k = \frac{1}{(Na)} \ln \frac{a}{a - x}.$$

In dieser Formel bedeutet k eine Konstante, die der „Nutzeffekt“ [2]) genannt wurde, (Na) die aufgelöste Menge Natrium (resp. Kalium oder Lithium), und zwar in g-Atomen für 1 kg-Lösung, ferner a die ursprünglich vorhandene, d. h. zum Alkohol zugesetzte Menge der Halogenverbindung, und x die zersetzte Menge derselben, wobei $a = 100$ gesetzt wurde, so dass x bedeutet, wieviel Prozente der Halogenverbindung zersetzt sind.

Während also bei Anwendung von Natrium allein die Reaktion nach dieser Formel verlief, entspricht sie nicht mehr den experimentell gefundenen Resultaten, sobald man Natriumamalgam für die Zersetzung nimmt. Aber aus Mangel an einer besseren Formel ist dieselbe auch in dieser Mitteilung gebraucht worden, und es wurde versucht, zu ermitteln, weshalb die Formel bei Anwendung von Natriumamalgam keine konstanten Werte für k liefert.

Was den Inhalt dieser Mitteilung anbetrifft, so ist zunächst das Verhalten des Jodbenzols näher untersucht worden. Bei Anwendung der Formel auf die bei der Zersetzung des Jodbenzols erhaltenen Zahlen erhält man keine konstanten Werte für k, und zwar deshalb, weil die zersetzte Menge des Jodbenzols nicht proportional der Konzentration desselben ist, wie die Formel es verlangt, sondern mit abnehmender Konzentration nimmt die Zersetzung sehr stark zu. Aus den erhaltenen Resultaten kann man aber, wie an der betreffenden Stelle auseinander gesetzt ist, wahrscheinlich den Schluss ziehen, dass die Formel bei sehr verdünnten Lösungen des Jodbenzols stimmen wird. Interessant dürfte dann noch besonders sein, dass die Zersetzung durch den Wassergehalt des Alkohols nicht beeinflusst wird, weswegen für die Versuche verdünnter Alkohol anstatt absoluter verwendet wurde. Im Gegensatze hierzu war früher gefunden worden, dass beim Arbeiten mit Natrium allein der Wassergehalt des Alkohols die Zersetzung sehr stark beeinflusst, indem letztere in 83%igem Alkohol nur noch etwa $^1/_7$ derjenigen in absolutem Alkohol beträgt.

An diese Versuche mit Jodbenzol schliessen sich zunächst diejenigen mit Isobutyljodid an. Es folgt dann die Untersuchung des

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 480 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 480 (1890).

Verhaltens des Brombenzols und Isobutylbromids. Bei diesen Verbindungen konnten überhaupt keine bestimmten Werte für die Zersetzung erhalten werden, da dieselbe von der Geschwindigkeit, mit welcher umgerührt wird, abhängt. Bei Chlorbenzol schliesslich konnte überhaupt nur eine ganz geringe Zersetzung erzielt werden.

Experimenteller Teil.

1. Anordnung der Versuche.

Die Anordnung der Versuche entsprach der früher beim Arbeiten mit Natrium angewendeten [1]). In eine gewogene Flasche mit weitem Halse und einem inneren Durchmesser von 8·2 cm wurde eine bestimmte Menge Alkohol (in der Regel 300 ccm) hineingegossen und wieder gewogen, worauf eine gewogene Menge der Halogenverbindung hinzugefügt wurde. Dann wurde die Flasche durch einen Korkpfropfen verschlossen, der zweimal durchbohrt war; durch das eine Loch in der Mitte ging der Rührer hindurch der ein gebogener Glasstab war und durch einen kleinen Heissluftmotor bewegt wurde. Das zweite Loch war an der Seite und diente dazu, zunächst vermittelst eines Trichters das Amalgam hineinzugiessen und darauf Proben herauszunehmen, ohne dass die Operation unterbrochen zu werden brauchte. Je eine Probe wurde in zwei Teile geteilt, von denen der eine dazu diente, um nach dem Zusatze von der dreifachen Menge Wasser die aufgelöste Menge Natrium durch Titration mit Salzsäure und Methylorange als Indikator zu bestimmen, während in dem anderen Teile die abgespaltene Menge von Halogen durch Titration nach der Volhardschen Methode fest gestellt wurde.

Das Natriumamalgam wurde so bereitet: in eine dickwandige Flasche mit weitem Hals wurde Quecksilber und darüber eine Schicht Petroleum gegossen. Dann wurde mit einem zugespitzten Glasstabe ein Stück Natrium von einigen g aufgespiesst und auf den Boden des Gefässes gedrückt. Wenn man dann mit einem anderen Glasstabe auf der Oberfläche des Natriums etwas reibt, so erfolgt die Bildung von Natriumamalgam unter explosionsartiger Erscheinung, die aber ganz ungefährlich ist, solange die Stücke Natrium nicht zu gross und die durch die Reaktion sich stark erwärmende Masse nicht zu heiss ist. Andererseits erfolgt die Reaktion leichter, wenn das Quecksilber etwas warm ist. Zu viel Natrium darf man nicht eintragen, da sich sonst festes Natriumamalgam bildet. Nach der Untersuchung über diesen Gegen-

[1]) Diese Zeitschr. 32, 481 (1900).



stand von W. Kerp[1]) enthält flüssiges Natriumamalgam im gesättigten Zustand nur 0·642 % Natrium bei 25°. Daher wurde mit Natriumamalgam gearbeitet, das ungefähr ½ % Natrium enthielt. Kerp fand in der eben citierten Arbeit ferner, dass, wenn man mehr Natrium im Quecksilber auflöst, man neben dem flüssigen ein festes Amalgam von der Zusammensetzung $NaHg_5$, in dem sich also 2·25% Natrium befinden, erhält. Dieses habe ich bei den Versuchen angewendet, wo „festes Natriumamalgam" verzeichnet steht. Es wurde bereitet, indem so lange Natrium im Quecksilber aufgelöst wurde, bis die Masse ganz zähe geworden war. Dann wurde mit der Saugpumpe durch Leinewand das flüssige Amalgam abfiltriert. Da eine grosse Quantität von festem Amalgam mit einem Male dargestellt worden war, so blieb etwas flüssiges Amalgam am festen haften, und infolge dessen gab die Analyse einen etwas geringeren Gehalt an Natrium als oben angegeben, nämlich 1·85 % Natrium. Durch weiteres Filtrieren würde wohl ein höherer Prozentgehalt an Natrium erzielt worden sein, doch erschien mir dieses zwecklos nach den mit diesem festen Natriumamalgam erhaltenen Resultaten. Zur Analyse des Amalgams wurde eine gewogene Menge desselben mit einer bestimmten Anzahl Kubikzentimeter titrierter Salzsäure zusammengebracht und einige Zeit umgerührt, worauf die überschüssige Salzsäure zurücktitriert wurde.

Wie oben erwähnt, wurde bei den Versuchen die früher angegebene Formel benutzt, da ich keine bessere aufstellen konnte. Anstatt der natürlichen Logarithmen wurden wie in der Regel die gewöhnlichen genommen. Bei der Berechnung der Resultate ist noch folgendes zu beachten. Wenn man Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von z. B. Jodbenzol einwirken lässt, so bildet sich neben Natriumalkoholat eine der abgespaltenen Menge von Jod, resp. entstandenen Menge von Jodwasserstoff entsprechende Quantität von Jodnatrium. Diese vorhandene Menge wird aus der bei der Titration des Halogens nach der Volhardschen Methode erhaltenen Zahl berechnet und muss dann zu der durch Titration mit Salzsäure und Methylorange als Indikator erhaltenen Quantität von gelöstem Natrium zugezählt werden. Dieses war auch bei den Versuchen mit Natrium allein der Fall, aber dort war diese Korrektion nicht so bedeutend wie hier. Deshalb sind früher in den Tabellen für die Versuche mit Natrium allein diese Korrektionen ohne weiteres angebracht worden. Hier dagegen hielt ich es für zweckmässiger, zum Vergleich alle Zahlen anzugeben. Es enthalten also die hier mitgeteilten Tabellen die gelöste Menge Natrium

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 284 (1898).

in g-Atomen für 1 kg Lösung, und zwar in der ersten Kolonne diejenige Menge, die vorhanden ist als Natriumalkoholat $= a$, in der zweiten diejenige Menge, die vorhanden ist als Halogennatrium $= b$, und dann in der dritten die Summe von beiden Werten $a + b = (Na)$, welche dann in die Formel für (Na) eingesetzt wird. Enthält die Lösung z. B. 0·1 g-Molekül Jodbenzol in 1 kg Lösung, und sind x Prozent des Jodbenzols zersetzt worden, so sind $\frac{x \cdot 0{\cdot}1}{100}$ g-Atome Natrium in 1 kg Lösung vorhanden als Jodnatrium. Da aber in der Regel der Gehalt der Lösung nicht ganz genau, z. B. 0·1 g-Molekül Jodbenzol ist, so muss dann an dieser Zahl noch eine entsprechende Korrektion angebracht werden.

2. Versuche mit Jodbenzol und Isobutyljodid.

Es ist zunächst zu prüfen, inwieweit die Formel:

$$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a - x}$$

den experimentell erhaltenen Resultaten entspricht. Ich habe schon erwähnt, dass, während diese Formel sich bei den mit Natrium allein angestellten Versuchen gut bewährt hat, dieses beim Arbeiten mit Natriumamalgam nicht der Fall ist. In der That, wenn wir die Tabellen 1 — 5 betrachten, welche die Versuche enthalten, die mit Natriumamalgam und Jodbenzol von der Konzentration 0·4, 0·1, 0·025, 0·006 und 0·0015 g-Molekül in 1 kg Lösung gemacht worden sind, so sehen wir, dass die Werte für die Konstante k keineswegs konstant sind, sondern sehr stark ansteigen, und zwar von 0,7 in Tabelle 1 auf 30 in Tabelle 5. Auch wenn wir die einzelnen Versuchsreihen betrachten, z. B. diejenigen in Tabelle 2, so macht sich ein starkes Ansteigen der Konstanten mit zunehmender Zersetzung deutlich bemerkbar. Da dieses bei den früher veröffentlichten Versuchen mit Natrium allein nicht der Fall war, so ist zunächst zu ermitteln, warum die Zersetzung hier nicht der Formel gemäss verläuft.

Die Formel war unter den beiden Bedingungen abgeleitet worden, dass die abgespaltene Menge des Halogens erstens proportional der Konzentration der Halogenverbindung und zweitens proportional der aufgelösten Menge Natrium ist. Ob die zweite Bedingung zutrifft, ist durch die in Tabelle 6 verzeichneten Versuche geprüft worden. Als Lösungsmittel wurde nicht reiner Alkohol, sondern Alkohol, der schon 0·2494 g-Atome Natrium für 1 kg Lösung gelöst enthielt, verwendet. Wenn wir die in Tabelle 6 enthaltenen Werte für k mit den entsprechenden in Tabelle 2 vergleichen, so sehen wir, dass dieselben

innerhalb der Versuchsfehler gleich sind: nur müssen wir hier sowohl wie später solche Werte für k miteinander vergleichen, wo die zersetzte Menge der Halogenverbindung x ungefähr gleich ist, da ja die Werte für k mit zunehmender Zersetzung stark ansteigen. Aus den Versuchen in Tabelle 6 im Vergleich zu denjenigen in Tabelle 2 dürfen wir wohl also den Schluss ziehen, dass die eine Bedingung, unter welcher die Formel abgeleitet wurde, erfüllt ist, nämlich dass die abgespaltene Menge des Halogens proportional der aufgelösten Menge Natrium ist.

Da der Einwand gemacht worden ist, dass das gebildete Jodnatrium die Reaktion beeinflussen kann, so ist der in Tabelle 7 verzeichnete Versuch angestellt worden, wo 0·0302 g-Moleküle Jodnatrium für 1 kg Lösung von Anfang an vorhanden waren. Der Vergleich der Konstanten in Tabelle 7 mit den entsprechenden in Tabelle 3, wo das Jodbenzol von derselben Konzentration, nämlich 0·025 g-Moleküle in 1 kg Lösung vorhanden war, lässt keinen störenden Einfluss des schon von Anfang an vorhandenen Jodnatriums auf die Zersetzung erkennen.

Um nun direkt zu prüfen, ob die Abweichungen der experimentell gefundenen Resultate von der aufgestellten Formel daher kommen, dass die abgespaltene Menge des Halogens nicht proportional der Konzentration der Halogenverbindung ist, wurde der in Tabelle 8 verzeichnete Versuch angestellt. Die Anordnung des Versuches war folgende: Bei den übrigen Versuchen nimmt durch die Zersetzung die Menge des vorhandenen Jodbenzols ab, und die ursprüngliche Konzentration desselben wird daher nicht konstant erhalten, hier bei den Versuchen in Tabelle 8 dagegen bleibt trotz der bedeutenden Zersetzung die bei Beginn des Versuches vorhandene Konzentration des Jodbenzols während der ganzen Dauer des Versuches konstant, und zwar wurde dieses so erreicht. Wie schon früher erwähnt wurde und später noch näher besprochen werden wird, ist der Wassergehalt des Alkohols ohne Einfluss auf die Grösse der Zersetzung, weswegen auch bei den Versuchen Tabelle 1—7 86·5 %iger Alkohol anstatt absoluter gebraucht wurde, und daher konnte bei dem Versuche in Tabelle 8 ohne Störung Alkohol von nur 32·4 % angewendet werden. Dieser 32·4 %ige Alkohol löst aber nur so viel Jodbenzol, dass die Lösung bei 25° 0·0200 g-Molekül Jodbenzol in 1 kg Lösung enthält. Daher konnte durch Zusatz einer grösseren Menge von Jodbenzol bei Beginn des Versuches bewirkt werden, dass sich stets ungelöstes Jodbenzol auf dem Boden befand, und dass auf diese Weise die Konzentration des Jodbenzols während der ganzen Dauer des Versuches konstant blieb (wobei die Voraussetzung gemacht wurde,

dass durch das Auflösen des Natriums u. s. w. sich die Löslichkeit des Jodbenzols nicht in merklicher Weise ändert). Bezeichnen wir wie immer die gelöste Menge Natrium mit (Na), die Konzentration des Jodbenzols, welche, wie eben gesagt wurde, 0·0200 g-Molekül in 1 kg Lösung ist, mit C und die zersetzte Menge des Jodbenzols, die natürlich auch in g-Molekülen für 1 kg Lösung ausgedrückt wird, mit x, so muss bei regelmässigem Verlauf der Reaktion sein:

$$\frac{x}{(Na)} = k \,.\, C$$

oder:

$$k = \frac{x}{(Na)\,.\,C}\,.$$

Zunächst wurde die Löslichkeit C des Jodbenzols in 32·4%igem Alkohol dadurch festgestellt, dass der Alkohol an Jodbenzol bei 25° gesättigt und dann eine Probe abfiltriert wurde, in welcher, nachdem sie mit Natriumamalgam behandelt und das Jodbenzol dadurch zersetzt worden war, durch Titration nach der Methode von Volhard die abgespaltene Menge Jod und damit die gelöst gewesene Menge Jodbenzol bestimmt wurde. Dass der so gefundene Wert für die Löslichkeit des Jodbenzols, nämlich 0·0200 $= C$, nicht ganz genau ist, ist zunächst gleichgültig, da C hier in der Formel als konstanter Faktor vorhanden ist, und ein Fehler in der Bestimmung von C würde daher alle Werte für k in der letzten Kolonne der Tabelle 8 in der gleichen Weise beeinflussen. Das übrige geht wohl unmittelbar aus der Tabelle 8 hervor; die Zahlen der zweiten und vierten Kolonne sind natürlich identisch. Man sieht, die Werte für k sind hier sehr gut konstant, trotzdem z. B. bei der Versuchsreihe b. bei der letzten fünften Titration ungefähr siebenmal mehr Jodbenzol zersetzt war, als bei der ersten. Daher können wir wohl den Schluss ziehen, dass deshalb in Tabelle 1—5 die Werte für k nicht konstant sind, weil die Konzentration des Jodbenzols nicht konstant ist, und dass umgekehrt die Zersetzung des Jodbenzols durch Natriumamalgam im Gegensatz zu der füher untersuchten durch Natrium allein nicht proportional der Konzentration des Jodbenzols verläuft. Dieses Resultat dürfte vielleicht unerwartet sein und ist daher zunächst noch etwas näher zu diskutieren.

Wir wollen die für die verschiedenen Konzentrationen des Jodbenzols erhaltenen Resultate aus Tabelle 1—5 miteinander vergleichen, und zwar wollen wir die niedrigsten Werte für k nehmen, wo die Zersetzung und daher die Abnahme der ursprünglichen Konzentration am geringsten ist; wir erhalten dann folgende auf S. 406 verzeichnete Tab.

Nr. der Tabelle	Konzentration des Jodbenzols in g-Molekülen	k
1.	0·4	0·67
2.	0·1	2·2
3.	0·025	7·8
4.	0·006	18·9
5.	0·0015	30·3

Die Abnahme bei der Konzentration, wie man aus der zweiten Reihe sieht, ist immer wie 4 : 1 (nur für 0·025 : 0·006 ist sie nicht genau 4 : 1), also von Versuchsreihe zu Versuchsreihe gleich. Dagegen ist die Zunahme der Konstanten, die in der dritten Reihe verzeichnet sind, nicht gleich, sondern werden immer geringer, je verdünnter die Lösung wird. Daher kann man wohl annehmen, dass bei noch grösseren Verdünnungen, die sich aber schlecht analysieren lassen, voraussichtlich die Werte für k konstant werden, so dass dann die aufgestellte Formel ebenso wie bei den Versuchen mit Natrium allein den Verlauf der Reaktion darstellen würde.

Um die Möglichkeit, dass die Werte für k bei grösserer Verdünnung konstant werden können, anschaulich zu machen, sind die Resultate in der Fig. 1 graphisch dargestellt worden. Als Abscissen sind die Anzahl Kilo genommen, die 1 g-Molekül Jodbenzol gelöst enthalten, und als Ordinaten der niedrigsten Werte für k, welche diesen Konzentrationen entsprechen, d. h. folgende Zahlen:

Nr. der Tabelle	Kilo Lösung, die 1 g-Molekül Jodbenzol enthalten = Abscisse	k = Ordinate
1.	2·5	0·67
2.	10	2·2
3.	40	7·8
4.	166·6	18·9
5.	666·6	30·3

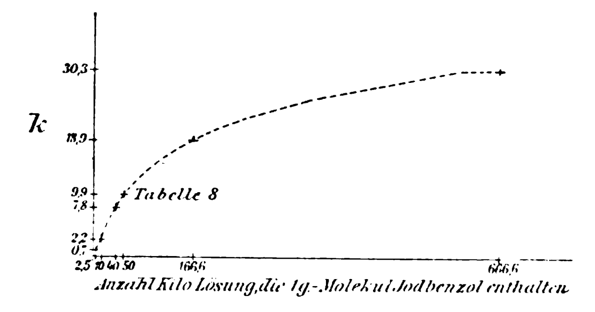
Die so erhaltene Kurve der Fig. 1 steigt zunächst steil an, aber ihr weiterer Verlauf lässt die Möglichkeit erkennen, dass sie bei grösserer Verdünnung parallel der Abscissenaxe verläuft, d. h. also, dass bei grösserer Verdünnung die Formel konstante Werte für k liefern kann.

Wie ich schon sagte, lässt sich eine grössere Verdünnung schlecht analysieren, indem schon bei den Versuchen in Tabelle 5 sowohl die Quantität des gelösten Natriums wie diejenige des abgespaltenen Halogens sehr gering war. Vielleicht könnte zur Untersuchung von grösseren Verdünnungen die Versuchsanordnung der in Tabelle 8 verzeichneten Versuche angewendet werden. Die bei diesen Versuchen in Tabelle 8 erhaltenen Zahlen lassen sich nicht ohne weiteres mit den übrigen ver-

gleichen, da bei letzteren die gewöhnlichen an Stelle der natürlichen Logarithmen genommen worden sind. Um die Zahlen vergleichbar zu machen, ist daher das Mittel der in Tabelle 8 enthaltenen Konstanten 22·83 multipliziert worden mit dem Faktor 0·4343, welcher die natürlichen Logarithmen in die gewöhnlichen verwandelt. Dadurch erhalten wir:

$$22{\cdot}83 \times 0{\cdot}4343 = 9{\cdot}92.$$

Dieser Wert für die Konzentration von 0·0200 g-Molekül Jodbenzol ist also jetzt direkt vergleichbar mit den übrigen und stimmt auch genügend mit dem Wert der am nächsten kommenden Versuche von der Konzentration 0·025 g-Molekül in Tabelle 3 überein. Zeichnen wir auf der Kurve in Fig. 1 diesen Punkt ein, so erhalten wir den mit „Tabelle 8" bezeichneten, der auf der Kurve liegt und daher die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch beweist. Schon früher[1]) habe ich bei einer anderen Untersuchung einen derartigen Versuch ausgeführt.



Durch das Gesagte ist aber die Frage noch nicht erledigt, warum hier die Formel nicht den Versuchen entspricht. Es scheinen derartige Abweichungen auch bei den Versuchen mit Natrium allein aufzutreten, sobald die Konzentration der Halogenverbindung zu gross wird. Wir wollen nun die Werte für Natrium, die in den Kolonnen 1 und 2 der Tabellen stehen, miteinander vergleichen, d. h. die Menge Natrium, die infolge der Zersetzung der Halogenverbindung als Halogennatrium mit derjenigen, die als Natriumalkoholat vorhanden ist. Wir sehen zunächst in Tabelle 1, dass die Zahlen in Kolonne 2 höher sind als die in Kolonne 1, d. h. auf 1 Molekül zersetztes Jodbenzol kommen noch nicht zwei gelöste Atome Natrium, wie es sein müsste, wenn die Reaktion so verläuft:

---

[1]) Über die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Ester: Diese Zeitschr. **15**, 390 und 393 (1894).

$$C_6H_5J + C_2H_5OH + 2\,Na = C_6H_6 + C_2H_5ONa + NaJ.$$

Dagegen kommen in Tabelle 2 schon mehr als zwei gelöste Atome Natrium auf ein zersetztes Molekül Jodbenzol, aber selbst in Tabelle 4, wo die Konzentration des Jodbenzols nur noch 0·006 g-Molekül beträgt, entspricht die Menge des zersetzten Jodbenzols (Kolonne 2) dem fünften Teile des gelösten Natriums (Kolonne 3). Dagegen war bei den Versuchen mit Natrium allein in der vorhergehenden Arbeit gefunden worden, dass bei einer Konzentration von 0·1 g-Molekül Halogenverbindung in 1 kg Lösung, welche Konzentration gewöhnlich die grösste von den untersuchten war, die zersetzte Menge der Halogenverbindung nur ungefähr dem fünfzehnten Teile der aufgelösten Menge Natrium entsprach, und auch diese Konzentration erwies sich beim Chlorbenzol und Chloroform noch als zu gross, indem ein regelmässiger, der Formel entsprechender Verlauf erst bei einer grösseren Verdünnung stattfand. Ebenso erwies sich beim Arbeiten mit Natrium allein die Konzentration des Brombenzols von 0·5 g-Molekül in 1 kg Lösung als zu gross, trotzdem hier die zersetzte Menge des Brombenzols nur ungefähr $^1/_8$ der gelösten Menge Natrium beträgt. Wenn man dieses berücksichtigt, so dürfte es vielleicht nicht mehr so wunderbar erscheinen, dass beim Arbeiten mit Natriumamalgam die Zersetzung des Jodbenzols bei der Konzentration von 0·006 g-Molekül noch nicht einen konstanten Wert für k, sondern bei der Konzentration von 0·0015 g-Moleküle (Tabelle 5) einen noch grösseren giebt, und diese Erscheinung kann daran liegen, dass beim Natriumamalgam der „Nutzeffekt" bedeutend grösser als bei Natrium ist. Dass es sich wohl nicht allgemein angeben lässt, wie gross das Verhältnis der zersetzten Menge von Halogenverbindung zu der gelösten Menge Natrium sein muss, damit die Formel stimmt, dürfte wohl schon aus der in der vorigen Arbeit[1]) gemachten Bemerkung hervorgehen: „dass einerseits das Brombenzol beim Amylalkohol für die Konzentration von 0·1 g-Molekül noch unregelmässige, beim Äthylalkohol für diese Konzentration schon regelmässige Werte, und dass andererseits das Chlorbenzol umgekehrt beim Äthylalkohol für die Konzentration von 0·1 g-Molekül unregelmässige, beim Amylalkohol für diese Konzentration regelmässige Werte giebt."

Ich will auf diese Frage hier nicht weiter eingehen und wende mich zu der Tabelle 9, in der die mit Jodbenzol bei einer Temperatur von 50° angestellten Versuche enthalten sind. Der Vergleich dieser Konstanten mit den der entsprechenden bei 25° angestellten Versuche

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 480 (1901).

in Tabelle 2 lässt nicht sicher einen Einfluss der Temperatur auf den „Nutzeffekt“ erkennen. Auch bei den Versuchen mit Natrium allein war der Einfluss der Temperatur auf die Grösse der Zersetzung nur gering.

Ich habe schon früher erwähnt, dass der Wassergehalt des Alkohols bei Anwendung von Natriumamalgam ohne merklichen Einfluss auf die Zersetzung ist, weswegen gewöhnlich für die Versuche nicht absoluter, sondern 86·5 $^0/_0$iger Alkohol genommen wurde. Wir haben drei Versuchsreihen, die mit Alkohol von verschiedenem Wassergehalte und Jodbenzol von der gleichen Konzentration, nämlich 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung ausgeführt worden sind, und zwar:

Tabelle 10: absoluter Alkohol,
Tabelle 2: 86·5 $^0/_0$iger Alkohol,
Tabelle 11: 73·5 $^0/_0$iger Alkohol.

Wenn wir die Werte für k in diesen drei Tabellen miteinander vergleichen, so können wir nicht konstatieren, dass der Wassergehalt des Alkohols die Zersetzung des Jodbenzols beeinflusst. Es dürfte dieses praktisch interessant sein und vielleicht auch auffallend erscheinen, weil beim Arbeiten mit Natrium allein der Wassergehalt des Alkohols von sehr grossem Einflusse ist, so dass bei 83 $^0/_0$igem Alkohol die Konstante nur etwa $^1/_7$ derjenigen bei absolutem Alkohol war.

Es ist nun noch zu untersuchen, ob die Zersetzung des Jodbenzols von der Konzentration des Natriumamalgams abhängt. Der Vergleich der Werte für k in Tabelle 12, wo die Konzentration des Amalgams $^1/_{10}$ $^0/_0$ betrug, mit denjenigen in Tabelle 2, wo die Konzentration des Amalgams $^1/_2$ $^0/_0$ war, ergiebt, dass die Zersetzung des Jodbenzols innerhalb der Versuchsfehler unabhängig von der Konzentration des Amalgams ist im Gegensatze zu den später zu besprechenden Versuchen mit Brombenzol.

In den Tabellen 13 und 14 stehen die Versuche verzeichnet, die mit festem Natriumamalgam gemacht worden sind, in welchem wie oben im Kapitel: „Anordnung der Versuche“ erwähnt wurde, 1·85 $^0/_0$ Natrium vorhanden waren. Aus Gründen, die später beim Brombenzol besprochen werden, sind hier je zwei Versuchsreihen angestellt worden. Bei den Versuchen in Tabelle 13 wurde verhältnismässig wenig Natriumamalgam, nämlich 45 g, und bei den Versuchen in Tabelle 14 verhältnismässig viel, nämlich 270 g angewendet. Die in beiden Tabellen enthaltenen Werte für k stimmen mit den entsprechenden in Tabelle 3, wo das Jodbenzol dieselbe Konzentration, nämlich 0·025 g-Moleküle in 1 kg Lösung besass, innerhalb der Versuchsfehler überein.

Die Versuche in Tabelle 13 und 14 könnte man vielleicht noch zur Erörterung einer anderen Frage benutzen. Man kann nämlich darüber zweifelhaft sein, ob bei der Zersetzung des Jodbenzols die Grösse der Oberfläche des Natriumamalgams eine Rolle spielt. Nun haben wir bei den Versuchen in Tabelle 14 sechsmal mehr festes Natriumamalgam als bei denjenigen in Tabelle 13, und daher ist auch die Oberfläche des Natriumamalgams bei ersteren Versuchen bedeutend grösser als bei letzteren, aber es lässt sich nicht erkennen, dass eine Beeinflussung der Zahlen hierdurch stattfindet. Es wäre vielleicht zweckmässiger, diesen Punkt unter Anwendung von flüssigem Amalgam zu untersuchen, indem man durch verschiedene Weite des Gefässes dem Amalgam eine grössere oder geringere Oberfläche geben kann. Hierbei ist aber eine experimentelle Schwierigkeit schon insofern vorhanden, als die Reduktion des Jodbenzols sehr schnell erfolgt, und daher die Oberfläche des Amalgams nicht zu gross sein darf. Das Brombenzol ist, wie man später sehen wird, für einen derartigen Versuch überhaupt nicht brauchbar. Daher habe ich diese Frage näher untersucht unter Anwendung von Natrium allein und von Amylalkohol als Lösungsmittel, da in ihm die Reaktion nicht so heftig verläuft wie im Äthylalkohol. Trotzdem fand bei Anwendung von Natrium von grosser Oberfläche bei Beginn der Operation eine bedeutende Erwärmung des Reaktionsgemisches statt, dass von aussen durch Wasserleitungswasser von der Temperatur von 6—7° abgekühlt wurde. Die Temperaturen sind in den Tabellen angegeben, und zwar enthält Tabelle 15 die Versuche, wo das Natrium eine grosse Oberfläche, nämlich 110, resp. 107 qcm hatte, und Tabelle 16 die Versuche, wo das Natrium eine kleine Oberfläche, nämlich 26, resp. 18 qcm hatte. Eine geringe Änderung der Temperatur hat, wie ich früher untersucht und weiter oben schon erwähnt habe, keinen merklichen Einfluss auf die Konstanten. Das Mittel der Konstanten in Tabelle 15 ist 0·466 und dasjenige der Konstanten in Tabelle 16 ist 0·471, also nur eine Abweichung von 1 %, d. h. die Grösse der Oberfläche des Natriums hat keinen merklichen Einfluss auf die Zersetzung. (Dieser Versuch, der eigentlich in die vorhergehende Publikation gehörte, ist damals aus zufälligen Gründen nicht mitgeteilt worden.)

Es sind nun noch Versuche darüber gemacht worden, wie sich das Jodbenzol durch andere Amalgame zersetzt. Tabelle 17 enthält Versuche mit Kaliumamalgam und Tabelle 18 solche mit Lithiumamalgam. Wenn man die in diesen Tabellen enthaltenen Werte von k mit den entsprechenden bei Natriumamalgam gefundenen in Tabelle 2, wo das Jodbenzol dieselbe Konzentration, nämlich 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung

hat, vergleicht, so sieht man, dass die Amalgame dieser drei Metalle das Jodbenzol innerhalb der Versuchsfehler in gleicher Weise zersetzen. Dagegen gab Magnesiumamalgam eine kleinere Zersetzung; da aber diese Versuche nicht genau sind, so will ich die betreffenden Zahlen nicht angeben.

Vergleicht man die für die Zersetzung von Isobutyljodid erhaltenen Werte in Tabelle 19 mit den entsprechenden für die Zersetzung des Jodbenzols in Tabelle 2 verzeichneten, so sieht man, dass die Konstanten für das Isobutyljodid etwas grösser als diejenigen für das Jodbenzol sind. Es wäre hier wie auch in manchen anderen Fällen besser eine grössere Verdünnung gewählt worden.

Es sind dann noch Versuche angestellt worden mit Amylalkohol anstatt Äthylalkohol als Lösungsmittel. Hier sind die Zersetzungen des Jodbenzols und Isobutyljodids innerhalb der Versuchsfehler gleich, wie man aus Tabelle 20, resp. 21 sieht.

Im Vergleiche zu den entsprechenden Versuchen mit Äthylalkohol als Lösungsmittel Tabelle 2, resp. 19, sind die Zahlen für Amylalkohol beim Jodbenzol ungefähr gleich und beim Isobutyljodid etwas niedriger.

3. Versuche mit den übrigen Verbindungen.

Wenn auch beim Jodbenzol die für k nach der Formel berechneten Werte je nach der Konzentration der Halogenverbindung stark schwankten, so wurden doch für die Zersetzung immer ganz bestimmte Zahlen erhalten, und Parallelversuche wichen nur innerhalb der Versuchsfehler voneinander ab. Letzteres war beim Brombenzol nicht der Fall: die Zersetzung desselben schwankte selbst bei Parallelversuchen recht beträchtlich. Als nach der Ursache geforscht wurde, stellte es sich schliesslich heraus, dass die Grösse der Zersetzung des Brombenzols in hohem Masse davon abhängt, wie schnell umgerührt wird, während bei der Zersetzung des Jodbenzols, trotzdem sie viel schneller verläuft, ein derartiger Einfluss sich nicht bemerkbar gemacht hatte. Ausserdem ist die Zersetzung des Brombenzols noch je nach der Konzentration des Amalgams verschieden, was, wie wir sahen, beim Jodbenzol nicht der Fall ist, vielleicht ist zwischen beiden störenden Ursachen ein mehr oder minder grosser Zusammenhang vorhanden. Es scheint sich das Brombenzol um so mehr zu zersetzen, je schneller sich das Natrium löst, ob aber wirklich eine bestimmte Beziehung zwischen der Auflösungsgeschwindigkeit des Natriums und der zersetzten Menge des Brombenzols vorhanden ist, muss noch durch besondere auf diesen Punkt gerichtete Versuche festgestellt werden.

Da, wie eben gesagt wurde, die Konzentration des Natriumamalgams von grossem Einflusse auf die Zersetzung des Brombenzols ist, so wurde es versucht, die Konzentration des Amalgams durch Anwendung einer grossen Menge, nämlich ungefähr 150 ccm für jeden Versuch, möglichst konstant zu halten. Die Konzentration des Natriums im Amalgam, das natürlich mit der Flüssigkeit umgerührt wurde, war bei Beginn ungefähr 0·45 % und am Ende der Versuche ungefähr 0·40 %. Die Abnahme während des Versuches war also nicht erheblich. Wenn wir uns nun die Tabelle 22 ansehen, wo die Versuche mit Brombenzol, die mit einer Konzentration der Halogenverbindung von 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung unter möglichst schnellem Umrühren gemacht wurden, verzeichnet stehen, so bemerken wir, dass die Werte für k gar nicht in auffälliger Weise schwanken. Aber sobald wir diese Zahlen mit denjenigen in Tabelle 23 vergleichen, wo langsamer als bei den Versuchen in Tabelle 22, aber immer noch ziemlich rasch gerührt wurde, so sehen wir, wie schwankend hier die Zersetzung des Brombenzols ist: die Werte für k sind in Tabelle 23 nur etwa halb so gross wie in Tabelle 22. Man könnte nun vielleicht meinen, dass bei diesem Versuche vielleicht das Natrium, resp. der Wasserstoff nicht genügend „Zeit" hat, reduzierend zu wirken, und dass man daher vielleicht eine stärkere Zersetzung erhält, wenn man die Auflösungsgeschwindigkeit des Natriums verkleinert. Letzteres ist bei den Versuchen in Tabelle 28 dadurch erreicht worden, dass im Alkohol von Anfang an eine erhebliche Menge, nämlich 0·1883 g-Atome Natrium aufgelöst wurden. Das Resultat ist aber das entgegengesetzte; trotzdem so schnell wie bei den Versuchen in Tabelle 22 umgerührt worden war, sind die Werte für k in Tabelle 24 ganz bedeutend niedriger als diejenigen in Tabelle 22. Es entspricht dieses aber der Regelmässigkeit, die vielleicht, wie ich oben bemerkte, vorhanden ist, dass sich um so mehr Brombenzol zu zersetzen scheint, je schneller sich das Natrium auflöst.

Da sich also für die Zersetzung des Brombenzols keine bestimmten Zahlen erhalten lassen, so können hier kleine Einflüsse auf die Werte von k schwer sicher festgestellt werden. So lässt sich aus der Tabelle 25, wo die Konzentration des Brombenzols 0·025 g-Molekül betrug, im Vergleiche zu der Tabelle 22, wo sie 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung war, nicht ganz sicher der Schluss ziehen, dass beim Brombenzol ebenso wie beim Jodbenzol die Zersetzung mit der Verdünnung zunimmt. Dagegen dürfte wohl aus Tabelle 26 im Vergleiche zu der Tabelle 22 mit Bestimmtheit angenommen werden können, dass verdünntes Amalgam eine bedeutend geringere Zersetzung bewirkt als konzentriertes.

Während das Amalgam bei den Versuchen in Tabelle 22 anfangs ungefähr 0·45 % und am Ende des Versuches ungefähr 0·40 % Natrium enthielt, war bei den Versuchen in Tabelle 26 bei Beginn des Versuches ungefähr 0·045 % Natrium vorhanden, das vollständig gelöst wurde, so dass am Schlusse der Operation das Quecksilber frei von Natrium war. Bei letzteren Versuchen sind die Werte für k etwa $^1/_5$ derjenigen bei ersteren (und sinken, weil die Konzentration des Amalgams gegen Ende des Versuches bedeutend geringer als am Anfange ist).

Es sind nun noch Versuche mit festem Amalgam gemacht worden, welches wie bei den früheren Versuchen mit Jodbenzol 1·85 % Natrium enthielt. Aus der Tabelle 27 sieht man, dass die Zersetzung im Vergleiche zu derjenigen bei den Versuchen in Tabelle 22 ganz bedeutend kleiner, und zwar nur etwa $^1/_{10}$ so gross ist. Im ersten Augenblicke mag dies auffallen, weil doch die Zersetzung mit zunehmender Konzentration des Amalgams grösser wird. Der Grund dieser Erscheinung dürfte wohl aber folgender sein. Es war zu dem Versuche so viel festes Natriumamalgam genommen worden, dass sogar am Schlusse der Operation die in Lösung gegangene Menge Natrium im Vergleiche zur Gesamtmenge so gering war, dass das ganze Natriumamalgam noch so zähe blieb, dass ein Umrühren desselben nicht stattfinden konnte. Deshalb wird nur die Oberfläche des Amalgams reagieren, und diese Schicht wird bald arm an Natrium werden, da der Verlust an Natrium durch den Mangel an Umrühren durch die tiefer liegenden Schichten nicht in genügender Weise wieder ersetzt werden kann. Da nun andererseits, wie wir gesehen haben, die Zersetzung des Brombenzols mit dem abnehmenden Gehalte des Amalgams an Natrium stark sinkt, so ist es natürlich, dass derselbe bei Versuchen in Tabelle 27 gering ist. Übrigens dürfte vielleicht dieselbe Ursache der Grund davon sein, dass die Zersetzung des Brombenzols auch bei flüssigem Amalgam so sehr von der Geschwindigkeit, mit welcher man umrührt, abhängig ist. Mit dem eben Gesagten stimmen die in Tabelle 28 erhaltenen Resultate überein: hier wurde ein Gemisch von festem und flüssigem Amalgam verwendet, das nur so wenig festes Amalgam enthielt, dass der entstandene Brei sich gut umrühren liess. Man sieht, dass nun die Zersetzung bei den Versuchen in Tabelle 28 bedeutend grösser als diejenige bei den Versuchen in Tabelle 27 geworden ist und derjenigen bei den Versuchen in Tabelle 22 ziemlich nahe kommt; dass sie letztere nicht ganz erreichen, liegt vielleicht daran, dass doch noch nicht genügend schnell umgerührt wurde. Übrigens sind die Versuche in Tabelle 13, resp. 14, nämlich die Zersetzung des Jodbenzols, einmal mit wenig, das andere Mal mit

viel festem Natriumamalgam infolge der beim Brombenzol erhaltenen Resultate angestellt worden, um zu sehen, ob die Quantität des festen Amalgams von Einfluss auf die Zersetzung des Jodbenzols ist, was aber, wie oben gesagt, nicht der Fall zu sein scheint.

Da die Zersetzung des Brombenzols in hohem Masse von der Geschwindigkeit, mit welcher umgerührt wurde, abhängig ist, wurden noch Versuche angestellt, wo die betreffende Flasche durch eine Schüttelmaschine so heftig wie möglich umgeschüttelt wurde. Die Temperatur wurde hierbei nicht konstant gehalten. Der Raum war ziemlich kalt, doch erwärmte sich die Flüssigkeit durch das Umschütteln: die am Ende des Versuches vorhandene Temperatur ist bei den betreffenden Versuchen in der Tabelle 29 angegeben. Die so erhaltenen Zahlen für k sind wenig höher als die betreffenden in Tabelle 22. Ich komme auf diese vom praktischen Gesichtspunkte aus interessanten Versuche in der Zusammenfassung noch zurück.

Ausser mit dem Brombenzol sind noch Versuche mit einer anderen Bromverbindung, und zwar mit dem Repräsentanten der Fettreihe an Isobutylbromid, gemacht worden. Tabelle 30 enthält die Versuche, die unter schnellem Umrühren, und Tabelle 31 diejenigen, die unter langsamem Umrühren mit Isobutylbromid angestellt worden sind. Der Vergleich der Resultate mit den entsprechenden beim Brombenzol in Tabelle 22 und 23 erhaltenen lässt folgendes erkennen. Rührt man schnell, so geben Brombenzol und Isobutylbromid ungefähr dieselben Werte für k. Rührt man langsam, so findet beim Isobutylbromid ebenso wie beim Brombenzol ein Sinken der Zersetzung statt, und zwar so, dass auch jetzt wiederum beide Bromverbindungen dieselbe Zersetzung zeigen.

Während die Zersetzung der Bromverbindungen zwar nicht gleich derjenigen der Jodverbindungen, wie beim Arbeiten mit Natrium allein, aber doch bei schnellem Umrühren, besonders bei der Konzentration von 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung (Tabelle 2 und 22) nicht sehr verschieden ist, scheinen die allerdings noch nicht näher untersuchten Chlorverbindungen ein ganz anderes Verhalten zu zeigen. Wie bei den Versuchen mit Brombenzol in Tabelle 29, wurde das Chlorbenzol in alkoholischer Lösung in der Schüttelmaschine mit Natriumamalgam behandelt. Aber während beim Brombenzol nach 1 Stunde schon mehr als 50% zersetzt waren, konnte beim Chlorbenzol sogar nach zehnstündigem Schütteln nicht einmal die Zersetzung von 1% konstatiert werden. Beim Arbeiten mit Natrium allein hatte sich das Chlorbenzol genau so wie die übrigen Halogenverbindungen zersetzt.

Von anderen Chlorverbindungen ist nur noch das Chloroform unter-

sucht worden. Es ergab sich, dass die Zersetzung anfangs so gross ist, wie bei den Bromverbindungen; sobald aber ein Drittel des Halogens abgespalten ist, nimmt die Zersetzung beim weiteren Behandeln mit Amalgam nur noch sehr allmählich zu. Es wird also wahrscheinlich in diesem Falle das erste Chloratom viel leichter aus dem Chloroform entfernt als die beiden anderen. Aus den früher veröffentlichten Versuchen[1]) mit Natrium allein ist eine derartige Erscheinung nicht erkennbar; allerdings war damals auch nicht bei der Ausführung der Versuche dieser Punkt genügend berücksichtigt worden.

Schluss.

Zusammenfassung und Diskussion der Resultate.

Die vorliegende Untersuchung schliesst sich an meine beiden früheren Publikationen: „Über die Zersetzung der organischen Halogenverbindungen in amylalkoholischer, resp. äthylalkoholischer Lösung durch Auflösen von Natrium", an, indem als reagierender Stoff Natriumamalgam anstatt Natrium allein verwendet wurde, während sonst die Ausführung in ähnlicher Weise geschah. Die Resultate sind aber beim Arbeiten mit Natriumamalgam ganz andere, als wenn man Natrium allein nimmt. Bei den Versuchen mit Natrium allein hatte es sich als das auffallendste Resultat herausgestellt, dass sich alle bis jetzt untersuchten Halogenverbindungen ungefähr in gleicher Weise zersetzen. Auch beim Arbeiten mit Natriumamalgam verhält sich, soweit es untersucht worden ist, das Benzolderivat Jodbenzol wie das Methanderivat Isobutyljodid und andererseits das Benzolderivat Brombenzol wie das Methanderivat Isobutylbromid, aber die Bromverbindungen zeigen sonst mit den Jodverbindungen so grosse Differenzen, dass sie hier in der Zusammenfassung besonders besprochen werden müssen.

Ferner war es für die Reaktion mit Natrium allein gelungen, eine Formel aufzustellen, welche den Reaktionsverlauf im allgemeinen gut wiedergiebt, nämlich:

$$k = \frac{1}{(Na)} \ln \frac{a}{a - x}.$$

Hier bedeutet (Na) die aufgelöste Menge Natrium, a die ursprünglich vorhandene Menge der Halogenverbindung und x die zersetzte Menge derselben. Für die Konstante k, welche hier keine Reaktionsgeschwindigkeit ausdrückt, wurde die Bezeichnung „Nutzeffekt" gewählt. In Ermangelung einer besseren Formel ist dieselbe auch hier für die Versuche mit Natriumamalgam angewendet worden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 493 (1901)



Da die Formel bei der Zersetzung des Jodbenzols keine konstanten Werte für *k* giebt (Tabelle 1 — 5), so wurde zunächst die Ursache hiervon festzustellen gesucht. Die Formel setzt voraus, dass die Zersetzung des Jodbenzols proportional der aufgelösten Menge Natrium verläuft. Aus den Versuchen in Tabelle 6, wo im Alkohol schon eine erhebliche Menge Natrium von Anfang an gelöst war, und doch die zersetzte Menge gleich der bei den Versuchen in Tabelle 2 war, kann man schliessen, dass diese eine Bedingung der Gültigkeit der Formel in genügender Weise erfüllt ist. Auch wenn eine gewisse Menge Jodnatrium von Anfang an im Alkohol gelöst war (Tabelle 7), konnte keine Beeinflussung auf die Zersetzung konstatiert werden.

Es ist daher anzunehmen, dass, wie aus der Betrachtung der Zahlen in Tabelle 1 — 5 hervorgeht, die zweite Bedingung, unter welcher die Formel abgeleitet ist, nämlich dass die zersetzte Menge des Jodbenzols proportional seiner Konzentration ist, nicht erfüllt ist. Um dieses direkt zu prüfen, wurden die in Tabelle 8 verzeichneten Versuche ausgeführt, welche von den hier mitgeteilten die interessantesten sind. Hier wurde so viel Jodbenzol zum (verdünnten) Alkohol zugesetzt, dass sich stets ein grösserer Überschuss davon auf dem Boden befand. Hierdurch blieb die Konzentration des Jodbenzols während der ganzen Dauer des Versuches konstant, und nun waren auch die für *k* erhaltenen Werte besser konstant, als a priori zu erwarten gewesen war. Der Verlauf der Reaktion bei den Versuchen in Tabelle 8 ist also ganz der Theorie entsprechend. Warum ist dies bei den Versuchen in Tabelle 1 — 5 nicht der Fall? Vielleicht deshalb, weil die zersetzte Menge des Jodbenzols nicht bei grosser, sondern nur bei kleiner Konzentration derselben proportional ist. Dies geht wohl aus der Betrachtung der Werte für *k* in den Tabellen 1 — 5, als auch aus der Kurve in Fig. 1 hervor, indem besonders bei der Kurve leicht ersichtlich ist, dass dieselbe bei grösserer Verdünnung voraussichtlich parallel zur Abscissenaxe verlaufen wird. Bei grösserer Konzentration finden vielleicht überhaupt störende Nebenreaktionen statt, worauf ich weiter unten noch zurückkomme.

Beim Arbeiten mit Natrium allein war der Einfluss der Temperatur auf die Zersetzung gering, während derselbe bei Reaktionsgeschwindigkeiten gross zu sein pflegt. Dieses ist auch hier der Fall, wie es sich aus Tabelle 9 im Vergleich zu der Tabelle 2 ergiebt: die einen Versuche sind bei 50°, die anderen bei 25° gemacht, die Abweichungen liegen aber innerhalb der Versuchsfehler.

Als Lösungsmittel war angewendet worden in Tabelle 10: absoluter Alkohol, in Tabelle 2: 86·5 %iger Alkohol, in Tabelle 11: 73·5 %iger

Alkohol, während sonst die Bedingungen gleich waren. Es liess sich nicht erkennen, dass der Wassergehalt des Alkohols von Einfluss auf die Zersetzung ist, weswegen auch für die vorliegenden Versuche in der Regel Alkohol von 86·5% anstatt absoluter verwendet wurde. Es ist dieses sowohl praktisch interessant als auch auffallend, weil beim Arbeiten mit Natrium allein der Wassergehalt des Alkohols in hohem Masse die Zersetzung beeinflusst.

Darauf ist der Einfluss der Konzentration des Amalgams auf die Grösse der Zersetzung des Jodbenzols untersucht worden. Im Gegensatz zum Brombenzol zersetzt sich das Jodbenzol in gleicher Weise, ob man verdünntes Amalgam, das $^1/_{10}$ % Natrium enthält (Tabelle 12), oder konzentriertes, das $^1/_2$ % Natrium enthält (Tabelle 2), oder festes, das 1·85% Natrium enthält (Tabelle 3, 13 und 14) anwendet. Auch wurden dieselben Zahlen erhalten als das eine Mal wenig (Tabelle 13) und das andere Mal viel (Tabelle 14) festes Natriumamalgam angewendet wurde, woraus man vielleicht den Schluss ziehen könnte, dass die Grösse der Oberfläche des Amalgams bei der Zersetzung keine Rolle spielt. Genauer ist es für das Arbeiten mit Natrium allein festgestellt worden, dass die Zersetzung durch die Grösse der Oberfläche des Natriums nicht beeinflusst wird (Tabelle 15 und 16).

Ich hatte früher gefunden, dass Lithium bedeutend weniger Jodbenzol zersetzt als Natrium, während Kalium sich wegen der Heftigkeit der Reaktion schlecht untersuchen lässt. Hier verhalten sich Kaliumamalgam (Tabelle 17) und Lithiumamalgam (Tabelle 18) wie Natriumamalgam (Tabelle 2), während beim Magnesiumamalgam die Zersetzung etwas kleiner war.

Das Isobutyljodid zersetzte sich im Äthylalkohol etwas stärker als das Jodbenzol (Tabelle 19, resp. 2). Dagegen ist im Amylalkohol die Zersetzung des Isobutyljodids gleich derjenigen des Jodbenzols (Tabelle 20 und 21). Aus dem Vergleich der Tabellen 2 und 20 liess sich nicht erkennen, dass es einen Unterschied macht, ob man beim Jodbenzol Äthylalkohol oder Amylalkohol als Lösungsmittel nimmt.

Während beim Arbeiten mit Natrium allein alle bis jetzt untersuchten Halogenverbindungen in gleicher Weise zersetzt werden, ist hier beim Natriumamalgam das Verhalten der Bromverbindungen ein ganz anderes als das der Jodverbindungen, wenn auch die Jodverbindungen unter sich und die Bromverbindungen unter sich bis jetzt keine besondere Differenz gezeigt haben. Für die Zersetzung der Bromverbindungen liessen sich überhaupt keine bestimmten Werte angeben, da dieselbe je nach der Geschwindigkeit, mit welcher umgerührt wurde,

verschieden ist, trotzdem hier die Reaktion viel langsamer verläuft als bei den Jodverbindungen. Die beim Brombenzol erhaltenen Resultate lassen sich bis jetzt so zusammenfassen: je schneller sich das Natrium des Amalgams auflöst, desto grösser ist die Zersetzung. So steigt die Zersetzung mit zunehmender Geschwindigkeit, mit welcher man den bis in das Amalgam tauchenden Rührer rotieren lässt (Tabelle 22 und 23, vergl. Tabelle 29). Wird im Alkohol von Anfang an also vor dem Zufügen der Halogenverbindung Natrium gelöst, so wird die Auflösungsgeschwindigkeit des Natriums des Amalgams vermindert und die Zersetzung des Brombenzols bedeutend verkleinert (Tabelle 24 und 22), während beim Jodbenzol ein derartiger Einfluss nicht bemerkbar war (Tabelle 6 und 2).

Da für das Brombenzol die Zahlen stark schwanken, so lassen sich kleine Unterschiede schwer feststellen, und es konnte daher auch nicht sicher konstatiert werden, ob beim Brombenzol so wie beim Jodbenzol die Zersetzung mit der Verdünnung zunimmt (Tabelle 22 und 25).

Dass durch langsameres Umrühren eine kleinere Zersetzung des Brombenzols erhalten wird, hängt vielleicht damit zusammen, dass verdünnteres Amalgam weniger Brom abspaltet als konzentriertes (Tabelle 26 und 22), aber mit dieser Erklärung stimmt wiederum die Abnahme der Zersetzung bei Gegenwart von Natrium von Anfang an etwas weniger überein (Tabelle 24 und 22).

Dass bei Anwendung von festem Amalgam (Tabelle 27) niedrigere Zahlen als bei flüssigem (Tabelle 22) erhalten wurden, liegt wahrscheinlich daran, dass die Oberfläche des Amalgams wegen des Fehlens des Umrührens arm an Natrium wird, und daher gab wohl Amalgam, das halb fest und halb flüssig war (Tabelle 28) und daher umgerührt werden konnte, höhere Zahlen als das feste.

Interessant ist es, dass sich auch hier das Methanderivat Isobutylbromid ebenso wie das Benzolderivat Brombenzol verhält, indem es besonders auch die Eigentümlichkeit zeigt, sich weniger zu zersetzen, wenn man langsam umrührt (Tabelle 30 und 31), und im übrigen ungefähr dieselben Zahlen giebt, wie die entsprechenden Versuche mit Brombenzol (Tabelle 22 und 23).

Während bei schnellem Umrühren die Bromverbindungen sich nicht viel weniger zersetzen als die Jodverbindungen, d. h. also die Werte für k bei diesen fast diejenigen, der bei jenen erhaltenen erreichen, konnte beim Chlorbenzol selbst durch zehnstündiges Behandeln mit Natriumamalgam noch nicht 1 % zersetzt werden. Dagegen scheint sich das Chloroform so zu verhalten, dass das erste Chloratom leicht, die beiden anderen schwer abgespalten werden.

In den Lehrbüchern findet man die Angabe, dass man nach Kekulé organische Halogenverbindungen so analysieren kann, dass man dieselben durch Natriumamalgam vollständig zersetzt und dann das Halogen als Halogensilber bestimmt. Kekulé sagt Lieb. Ann. **137,** 165 so: „Ich will bei der Gelegenheit erwähnen, dass die Methode der Zersetzung mit Natriumamalgam wohl für die Analyse der Jodderivate, nicht aber für die Analyse der Bromderivate des Benzols anwendbar ist, da diese letzteren nur sehr langsam und unvollständig zersetzt werden.“ Wenn man wenig oder gar nicht umrührt, so ist in der That beim Brombenzol die Zersetzung nur gering, aber die Tabelle 29 (und auch schon 22) lehrt uns, dass dieselbe bei starkem Umschütteln sehr bedeutend ist, und wir wollen sehen, ob sie auch genügend quantitativ für analytische Zwecke verlaufen kann. Wir wollen für die Berechnung gar nicht die günstigsten Werte nehmen, sondern wir wollen für die Konstante k nur den Wert $= 2{\cdot}0$ und für (Na) ebenfalls nur den Wert $= 2{\cdot}0$ in die Formel einsetzen. Wir erhalten dann:

$$2{\cdot}0 = \frac{1}{2{\cdot}0} \log \frac{100}{100 - x}.$$

Aus dieser Gleichung ergiebt sich die zersetzte Menge x des Brombenzols:

$$x = 99{\cdot}99\,\%,$$

d. h. die Zersetzung verläuft so quantitativ, dass wir auf diese Weise Brombenzol analysieren können. Abgesehen davon, dass die Menge $^1/_{100}\,\%$, die unzersetzt ist, für die Analyse nicht in Betracht kommt, können wir in Wirklichkeit sogar noch mehr zersetzen. Denn in meiner vorhergehenden Publikation[1]) habe ich angegeben, dass, wenn man absoluten Äthylalkohol an Natriumäthylat sättigt, bei 25° 3·43 g-Atome Natrium in 1 kg gesättigter Lösung vorhanden sind, während wir hier bei der Berechnung angenommen hatten, dass im (wasserhaltigen) Alkohol nur 2 g-Atome Natrium in 1 kg Lösung vorhanden sind. Aber abgesehen davon wird auch schon bei dem Auflösen von nur 2 g-Atomen Natrium die zersetzte Menge des Brombenzols voraussichtlich grösser sein, da der Wert der Konstanten k mit zunehmender Zersetzung ansteigt. Wenn das Resultat schon beim Brombenzol so befriedigend ist, so liegt beim Jodbenzol die Sache noch günstiger, da, abgesehen davon, dass bei dieser Verbindung auf gutes Umrühren ein nicht so grosses Gewicht gelegt zu werden braucht, die Werte für k viel höher sind und mit zunehmender Verdünnung sehr stark ansteigen, wie wir aus Tabelle 1 bis 5 gesehen haben. Während also nicht nur zur Analyse der Jod-

[1]) Diese Zeitschr. **36,** 483 (1901).

verbindungen, sondern auch zu derjenigen der Bromverbindungen diese Methode, wenn die Bedingungen, wie z. B. die Konzentration, ausprobiert worden sind, brauchbar zu sein scheint, ist dieselbe jedenfalls nicht allgemein auf die Chlorverbindungen anwendbar. Denn wie wir gesehen haben, wird durch Natriumamalgam das Chlorbenzol nur sehr schwer zersetzt, wenn man vielleicht auch andere Chlorverbindungen auf diese Weise leichter vollständig zersetzen kann. Beim Arbeiten mit Natrium allein liegt die Sache so: Ich fand[1]), dass wenn man das gelöste Natrium nicht z. B. durch Einleiten von Kohlensäure entfernt, man im absoluten Alkohol bei 25° eine maximale Zersetzung von ungefähr 94·6% erhält, die unabhängig von der Konzentration und auch von der Natur der Halogenverbindung ist, da sich ja alle bis jetzt untersuchten Halogenverbindungen ungefähr in gleicher Weise zersetzen. Diese Zersetzung durch Natrium allein kann, wenn in dieser Form auch nicht für die quantitative Analyse, so doch wenigstens für eine qualitative Probe auf Halogen benutzt werden, indem man die betreffende Substanz in möglichst wasserfreiem Alkohol löst, ein Stück Natrium hineinwirft, und sobald man letzteres unter Umschütteln gelöst hat, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die Lösung mit Silbernitrat versetzt. Beim Chlorbenzol lässt sich diese Probe gut ausführen; inwieweit dieses allgemein der Fall ist, muss noch näher untersucht werden.

Interessant ist der Vergleich der Werte für k, d. h. des „Nutzeffektes“, der einerseits beim Arbeiten mit Natrium allein, andererseits bei Anwendung von Natriumamalgam erhalten wurde. Für Natrium allein war der Wert für k etwa gleich 0·25, welche Zahl je nach der Natur der Halogenverbindung und der Konzentration etwas grösser oder kleiner war[2]). Nimmt man dagegen Natriumamalgam, so ist die Zersetzung beim Chlorbenzol noch nicht $^1/_{50}$ der beim Arbeiten mit Natrium allein erhaltenen. Bei den Bromverbindungen ist dagegen, sobald schnell gerührt wird, der „Nutzeffekt“ bei Natriumamalgam ungefähr fünfmal grösser als bei Natrium allein. Die Zersetzung des Jodbenzols durch Natriumamalgam ist bei einer Konzentration von 0·1 g-Molekül für 1 kg Lösung ungefähr achtmal grösser und bei einer Konzentration von 0·0015 g-Molekül sogar ungefähr hundertmal grösser als diejenige bei Anwendung von Natrium allein.

Zu dem Gesagten möchte ich noch eine Bemerkung machen. Schon durch die Veröffentlichung in dieser Zeitschrift dürfte wohl deutlich

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 484 (1901).

[2]) Vergl. die Zusammenstellung Tabelle 34: Diese Zeitschr. **36**, 498 (1901).

genug ausgedrückt worden sein, dass die Arbeit in erster Linie eine physikalisch-chemische und nicht eine organische sein soll. Die Leser dieser Zeitschrift wissen, dass vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet die Sache so liegt. Die physikalisch-chemischen Untersuchungen über den Verlauf der chemischen Reaktionen sind bis jetzt mit nicht sehr zahlreichen Ausnahmen nur an homogenen Systemen ausgeführt worden [1]). Untersuchungen über die Reaktion zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten liegen bis jetzt nur vereinzelt vor [2]), und meine Untersuchung dürfte daher für den Physiko-Chemiker wohl manches Neue enthalten. So dürfte es vielleicht interessant sein, dass der Reaktionsverlauf zwischen dem festen Körper Natrium und der Lösung der Halogenverbindung in dem vorliegenden Falle sich durch eine einfache Formel ausdrücken lässt, was man a priori nicht als sicher annehmen konnte, wie schon daraus hervorgeht, dass der Verlauf der Zersetzung besonders der Bromverbindungen bei Anwendung von Natriumamalgam nicht mehr der Formel entspricht. Besonders dürfte es wohl vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus von Interesse sein, dass es sich bei der vorliegenden Untersuchung gar nicht um das Studium der Geschwindigkeit handelt, mit der die Reaktion verläuft, wie es bis jetzt in der Regel der Fall war, sondern um etwas Neues, weswegen auch für die Konstante k eine neue Bezeichnung (der „Nutzeffekt“) gewählt werden musste. Daher dürfte es für die Leser dieser Zeitschrift wohl ohne weiteres verständlich sein, dass ich die in Frage kommende Reaktion in erster Linie in physikalisch-chemischer und nicht in organisch-chemischer Hinsicht untersucht habe.

Wenn hier in der vorliegenden Untersuchung in der Regel mit flüssigem Amalgam gearbeitet wurde, so geschah dies deshalb, weil die erhaltenen Resultate keine besonders interessanten Ergebnisse bei Verwendung von festem Amalgam erwarten liesen. Vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus dürften hier am interessantesten die in Tabelle 8 mitgeteilten Versuche sein. Wir haben dort ein kompliziertes System von drei flüssigen Phasen, nämlich zunächst die alkoholische Lösung, dann das überschüssige Jodbenzol und schliesslich das flüssige Amalgam. Trotzdem stimmen die erhaltenen Werte für k unter sich und mit den übrigen Versuchen (Fig. 1) wohl besser überein, als a priori zu erwarten gewesen war.

---

[1]) Vergl. H. Goldschmidt, Diese Zeitschr. **31**, 235 (1899).

[2]) Vergl. W. Nernst, Theoretische Chemie (3. Aufl.), S. 538. Diese Zeitschr. **36**, 693 (1901).

Im übrigen habe ich auch die organische Chemie zu berücksichtigen versucht, und wenn die betreffende Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, so liegt es besonders daran, dass es mir in Königsberg an geeigneten Mitarbeitern fehlte, und ich selbst nicht alle diese organischen Versuche allein ausführen kann, da ich hierdurch die physikalische Chemie verlassen würde.

In betreff der bei der Reaktion entstandenen Zersetzungsprodukte liegt die Sache so. Zunächst ist die Frage, ob das Natriumalkoholat zersetzend auf das Jodbenzol, Brombenzol und Chlorbenzol einwirken kann, von mir schon früher[1]) untersucht worden. Wo bei den übrigen Verbindungen eine derartige Zersetzung zu befürchten war, wurde zunächst möglichst schnell gearbeitet, so dass $^1/_2$ — 1 Stunde nach Beginn der Operation die letzte Titration gemacht wurde, und ausserdem wurde eine Probe des Reaktionsgemisches, so wie ich es früher angegeben[2]) habe, ungefähr 1 Stunde nach Beendigung der Operation noch einmal titriert. Da dann nie eine erhebliche Zunahme der abgespaltenen Menge von Halogen vorhanden war, so ist also eine störende zersetzende Nebenwirkung des Natriumalkoholats bei der hier in Frage kommenden Reaktion ausgeschlossen.

Ich habe in mehreren Fällen untersuchen lassen, ob beim Arbeiten mit Natrium allein eine direkte Substitution des Halogens durch Wasserstoff anzunehmen ist. Es wurde z. B. Chlorbenzol in alkoholischer Lösung durch Natrium teilweise zersetzt. Es konnte dann aus der Lösung eine Menge Benzol isoliert werden, welche derjenigen entsprach, die nach der Berechnung aus der Titration des abgespaltenen Halogens entstanden sein musste. Auch konnte die nach der Berechnung unzersetzt gebliebene Menge von Chlorbenzol als solche wieder gewonnen werden. Ebenso wurde bei einem Versuch mit Jodbenzol die berechnete Menge Benzol isoliert. Aus den oben genannten Gründen ist diese organische Untersuchung noch nicht vorgeschritten, besonders sind noch keine derartigen Versuche mit Natriumamalgam gemacht worden. Bei letzterem scheint die Sache kompliziert zu sein. Nehmen wir eine einfache Substitution des Halogens durch Wasserstoff an, so würde die Reaktion z. B. beim Jodbenzol so verlaufen:

$$C_6H_5J + C_2H_5OH + 2\,Na = C_6H_6 + C_2H_5ONa + NaJ.$$

Es müssten also auf 1 Molekül zersetztes Jodbenzol immer mindestens 2 Atome gelöstes Natrium kommen. In der Tabelle 1, wo wir die

[1]) Versuche über die Zersetzbarkeit der Halogenverbindungen des Benzols: Diese Zeitschr. **29**, 401 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **32**, 481 (1900).



grösste Konzentration des Jodbenzols hatten, sehen wir, dass auf ein zersetztes Molekül Jodbenzol weniger als zwei Atome gelöstes Natrium kommen. Daher ist anzunehmen, dass noch eine andere Reaktion stattfindet. Es würde z. B. bei der Bildung von Diphenyl nur ein Atom Natrium für je ein Molekül zersetztes Jodbenzol nötig sein:

$$2 C_6H_5J + 2 Na = C_6H_5 - C_6H_5 + 2 NaJ.$$

In den Tabellen 2—5, wo das Jodbenzol in grösserer Verdünnung vorhanden war, kommen immer mehr als zwei Atome gelöstes Natrium auf je ein Molekül zersetztes Jodbenzol. Dagegen kommen in den Versuchen Tabelle 19 ebenfalls noch nicht zwei Atome Natrium auf ein zersetztes Molekül Isobutyljodid, so dass man hier z. B. die Bildung von Oktan annehmen könnte. Wenn auch die organische Untersuchung dieser Punkte noch nicht angestellt ist, so ergiebt sich gerade umgekehrt, dass uns diese physikalisch-chemische Untersuchung Aufklärung darüber giebt, auf welche Punkte bei der organischen Untersuchung Acht gegeben werden muss, nämlich bei den Jodverbindungen besonders darauf, ob je nach der Konzentration derselben verschiedene Zersetzungsprodukte und bei den Bromverbindungen ob je nach der Geschwindigkeit, mit der man umrührt, oder der Konzentration des Amalgams verschiedene Zersetzungsprodukte entstehen. Dass der Unterschied im Verhalten des Jodbenzols und Brombenzols daher kommt, dass intermediär eine Hydrierung des Benzolkerns stattfindet, wie jemand vermutet hat, erscheint vorläufig deshalb nicht wahrscheinlich, weil Isobutyljodid und Isobutylbromid dieselben Differenzen im Verhalten zu zeigen scheinen wie Jodbenzol und Brombenzol. Andererseits versagt die für die Reaktion mit Natrium allein aufgestellte Formel vielleicht nur deshalb teilweise bei Natriumamalgam, weil hier ausser der direkten Substitution des Halogens durch Wasserstoff noch eine oder mehrere andere Reaktionen stattfinden.

Wenn die organisch-chemische Untersuchung dieser Reaktion aus den genannten Gründen auch noch nicht so weit fortgeschritten ist wie die physikalisch-chemische, so dürfte doch vielleicht schon aus dem hier Mitgeteilten hervorgehen, dass eine derartige systematische, quantitative Untersuchung einer Reaktion mit Hilfe der physikalischen Chemie manches auch für den Organiker interessante ergeben kann, wie z. B. die hier gefundene und wohl noch unbekannte gleiche Zersetzbarkeit aller Halogenverbindungen in alkoholischer Lösung durch Natrium und die Angaben betreffend die analytische Methode von Kekulé. Dass man auf diese Weise auch zu Resultaten gelangen kann, die praktisch wichtig sind, hoffe ich demnächst bei einer anderen Reaktion, die von grösserer Bedeutung als die hier in Frage kommende ist, zeigen zu können.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Resultate, die bei den Versuchen der vorliegenden und der beiden vorhergehenden Publikationen erhalten wurden, sind folgende:

1. Bei Anwendung von Natrium allein ist die Zersetzung der bis jetzt untersuchten Halogenverbindungen ungefähr gleich. Bei Anwendung von Natriumamalgam zeigen die beiden Jodverbindungen Jodbenzol und Isobutyljodid unter sich und die beiden Bromverbindungen Brombenzol und Isobutylbromid unter sich keine erheblichen Differenzen, aber je nach der Natur des vorhandenen Halogens ist das Verhalten ganz verschieden.

2. Bei Anwendung von Natrium allein verläuft die Reaktion nach der Formel:

$$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a - x},$$

wo für k die Bezeichnung der „Nutzeffekt“ gewählt wurde, da diese Konstante hier keine Reaktionsgeschwindigkeit ausdrückt. Die Zersetzung des Jodbenzols durch Natriumamalgam verlief dagegen nicht nach dieser Formel, da bei den hier untersuchten Konzentrationen die Zersetzung nicht proportional der Konzentration verläuft, was aber bei grösseren Verdünnungen wahrscheinlich der Fall ist. Bei den Bromverbindungen liessen sich überhaupt keine bestimmten Werte für die Zersetzung durch Natriumamalgam erhalten, da dieselbe von der Geschwindigkeit, mit welcher umgerührt wird, abhängt.

3. Im Gegensatz zu den Reaktionsgeschwindigkeiten wird die Zersetzung sowohl durch Natrium allein als auch durch Natriumamalgam von der Temperatur wenig beeinflusst.

4. Ein Zusatz von Wasser beeinflusst die Zersetzung des Jodbenzols durch Natrium allein sehr bedeutend, dagegen diejenige durch Natriumamalgam nicht merklich, was vom praktischen Standpunkt aus interessant sein dürfte.

5. Die Zersetzung des Jodbenzols wird nicht beeinflusst durch die Grösse der Oberfläche des Natriums (und wohl auch nicht durch diejenige des Natriumamalgams).

6. Die Zersetzung der Jodverbindungen durch Natriumamalgam ist bedeutend grösser als die durch Natrium allein; wenn schnell umgerührt wird, ist auch die Zersetzung der Bromverbindungen durch Natriumamalgam bedeutend grösser als die durch Natrium allein. Die quantitative Analyse der Halogenverbindungen nach Kekulé wird nicht nur für die Jodverbindungen, sondern entgegen seinen Angaben auch



für die Bromverbindungen verwendbar sein, dagegen nicht für die Chlorverbindungen. Aber auch beim Chlorbenzol lässt sich die Zersetzung durch Natrium allein für eine qualitative Probe auf Halogen benutzen.

7. Die Konzentration des Natriumamalgams beeinflusst nicht merklich die Zersetzung des Jodbenzols, dagegen sehr bedeutend die des Brombenzols.

8. Lithiumamalgam und Kaliumamalgam zersetzen das Jodbenzol wie das Natriumamalgam. Dagegen zeigen die Metalle, wenn man sie allein anwendet, ein verschiedenes Verhalten.

9. Es macht gewöhnlich nicht viel aus, ob man Äthylalkohol oder Amylalkohol als Lösungsmittel anwendet.

10. Die bei den Versuchen in Tabelle 8 erhaltenen Resultate stimmten gut mit der Theorie überein, trotzdem dort ein kompliziertes System von drei flüssigen Phasen, nähmlich Lösung, Jodbenzol und Amalgam vorhanden ist.

Versuchsresultate.

Übersicht über die Tabellen.

Die Zahlen hinter Konzentration bedeuten die Konzentration der betreffenden Substanz in g-Molekülen für 1 kg Lösung.

Versuche mit Jodbenzol, Äthylalkohol und Natriumamalgam.
Tabelle 1—14.

Tabelle 1. Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und ½% Natriumamalgam. Konzentration 0·4; 25°.

Tabelle 2. Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und ½% Natriumamalgam. Konzentration 0·1; 25°.

Tabelle 3. Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und ½% Natriumamalgam. Konzentration 0·025; 25°.

Tabelle 4. Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und ½% Natriumamalgam. Konzentration 0·006; 25°.

Tabelle 5. Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und ½% Natriumamalgam. Konzentration 0·0015; 25°.

Tabelle 6. Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und ½% Natriumamalgam bei Anwesenheit von 0·2494 g-Atomen Natrium für 1 kg Lösung von Anfang an. Konzentration 0·1; 25°.

Tabelle 7. Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und ½% Natriumamalgam bei Anwesenheit von 0·0302 g-Molekülen Jodnatrium für 1 kg Lösung von Anfang an. Konzentration 0·025; 25°.

Tabelle 8. Jodbenzol, 32·4% Äthylalkohol und Natriumamalgam. Die Konzentration des Jodbenzols wurde im Alkohol dadurch konstant gehalten, dass sich stets ungelöstes Jodbenzol auf dem Boden befand. Konzentration 0·0200; 25°.



Tabelle 9. Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und 1/2% Natriumamalgam. Konzentration 0·1; 50°.

Tabelle 10. Jodbenzol, absoluter Äthylalkohol und 1/2% Natriumamalgam. Konzentration 0·1; 25°.

Tabelle 11. Jodbenzol, 73·5% Äthylalkohol und 1/2% Natriumamalgam. Konzentration 0·1; 25°.

Tabelle 12. Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und verdünntes 1/10%iges Natriumamalgam. Konzentration 0·1; 25°.

Tabelle 13. Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und wenig festes Natriumamalgam. Konzentration 0·025; 25°.

Tabelle 14. Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und viel festes Natriumamalgam. Konzentration 0·025; 25°.

Versuche mit Jodbenzol, Amylalkohol und Natrium von verschieden grosser Oberfläche. Tabelle 15 und 16.

Tabelle 15. Jodbenzol, Amylalkohol und Natrium von grosser Oberfläche.

Tabelle 16. Jodbenzol, Amylalkohol und Natrium von kleiner Oberfläche.

Versuche mit Jodbenzol, Äthylalkohol und Kaliumamalgam und Lithiumamalgam. Tabelle 17 und 18.

Tabelle 17. Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und Kaliumamalgam. Konzentration 0·1; 25°.

Tabelle 18. Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und Lithiumamalgam. Konzentration 0·1; 25°.

Versuch mit Isobutyljodid, Äthylalkohol und Natriumamalgam.

Tabelle 19. Isobutyljodid, 86·5% Äthylalkohol und Natriumamalgam. Konzentration 0·1; 25°.

Versuche mit Amylalkohol als Lösungsmittel. Tabelle 20 und 21.

Tabelle 20. Jodbenzol, Amylalkohol und 1/2% Natriumamalgam. Konzentration 0·1; 25°.

Tabelle 21. Isobutyljodid, Amylalkohol und 1/2% Natriumamalgam. Konzentration 0·1; 25°.

Versuche mit Brombenzol, Äthylalkohol und Natriumamalgam. Tabelle 22—29.

Tabelle 22. Brombenzol, 86·5% Äthylalkohol und konzentriertes flüssiges Natriumamalgam. Konzentration 0·1; 25°. Schnell gerührt.

Tabelle 23. Brombenzol, 86·5% Äthylalkohol und konzentriertes flüssiges Natriumamalgam. Konzentration 0·1; 25°. Langsam gerührt.

Tabelle 24. Brombenzol, 86·5% Äthylalkohol und konzentriertes flüssiges Natriumamalgam bei Anwesenheit von 0·1883 g-Atomen Natrium für 1 kg Lösung von Anfang an. Konzentration 0·1; 25°. Schnell gerührt.

Tabelle 25. Brombenzol, 86·5% Äthylalkohol und konzentriertes flüssiges Natriumamalgam. Konzentration 0·025; 25°. Schnell gerührt.

Tabelle 26. Brombenzol, 86·5% Äthylalkohol und verdünntes flüssiges Natriumamalgam. Konzentration 0·1; 25°. Schnell gerührt.



Tabelle 27. Brombenzol, 86·5 % Äthylalkohol und festes Natriumamalgam. Konzentration 0·1; 25°. Es konnte das Amalgam nicht umgerührt werden.

Tabelle 28. Brombenzol, 86·5 % Äthylalkohol und Natriumamalgam, das halb fest und halb flüssig war. Konzentration 0·1; 25°. Schnell gerührt.

Tabelle 29. Brombenzol, 86·5 % Äthylalkohol und Natriumamalgam, das halb fest und halb flüssig war. Konzentration 0·1. In der Schüttelmaschine möglichst stark geschüttelt.

Versuche mit Isobutylbromid, Äthylalkohol und Natriumamalgam.
Tabelle 30 und 31.

Tabelle 30. Isobutylbromid, 86·5 % Äthylalkohol und konzentriertes flüssiges Natriumamalgam. Konzentration 0·1; 25°. Schnell gerührt.

Tabelle 31. Isobutylbromid, 86·5 % Äthylalkohol und konzentriertes flüssiges Natriumamalgam. Konzentration 0·1; 25°. Langsam gerührt.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten	
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaJ = b$	Summe $a + b = (Na)$	$= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$

Tabelle 1.

Jodbenzol, 86·5 % Äthylalkohol und 1/8 % Natriumamalgam.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·4 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 7·386 g Jodbenzol und 83·0 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0896	0·1048	0·1944	26·15	0·677
0·1960	0·2291	0·4251	57·18	0·866

Versuchsreihe b.

Genommen: 7·376 g Jodbenzol und 83·0 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0807	0·0950	0·1757	23·76	0·671
0·1775	0·2050	0·3825	51·24	0·816

Tabelle 2.

Jodbenzol, 86·5 % Äthylalkohol und 1/8 % Natriumamalgam.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°

Versuchsreihe a.

Genommen: 5·169 g Jodbenzol und 248·9 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0242	0·0198	0·0440	19·85	2·18
0·0514	0·0440	0·0954	44·07	2·65
0·1173	0·0868	0·204	86·92	4·33

Versuchsreihe b.

Genommen: 5·201 g Jodbenzol und 247·8 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0283	0·0245	0·0528	24·50	2·31
0·0658	0·0561	0·1219	56·10	2·93
0·1214	0·0929	0·214	92·89	5·36

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten	
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaJ = b$	Summe $a + b = (Na)$	$= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a - x}$

Tabelle 3.

Jodbenzol, 86·5 % Äthylalkohol und ½ % Natriumamalgam.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·025 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 1·700 g Jodbenzol und 331·7 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0317	0·0159	0·0476	63·51	9·20
0·0548	0·0228	0·0777	91·36	13·69

Versuchsreihe b.

Genommen: 1·696 g Jodbenzol und 331·9 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0132	0·0079	0·0211	31·53	7·81
0·0482	0·0225	0·0707	90·45	14·41

Tabelle 4.

Jodbenzol, 86·5 % Äthylalkohol und ½ % Natriumamalgam.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·006 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 0·513 g Jodbenzol und 413·5 g-Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·01194	0·00305	0·01499	50·19	20·2
0·0410	0·0057	0·0467	93·91	26·0

Versuchsreihe b.

Genommen: 0·5030 g Jodbenzol und 413·7 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·01348	0·00290	0·01638	48·68	17·7
0·06114	0·00575	0·06689	96·57	(21·9)

Tabelle 5.

Jodbenzol, 86·5 % Äthylalkohol und ½ % Natriumamalgam.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·0015 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 0·1305 g Jodbenzol und 413·7 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·02213	0·00129	0·02342	83·02	32·9

Versuchsreihe b.

Genommen: 0·1284 g Jodbenzol und 494·5 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·01742	0·00104	0·01846	69·22	27·7

Tabelle 6.

Jodbenzol, 86·5 % Äthylalkohol und ½ % Natriumamalgam bei Anwesenheit von 0·2494 g-Atomen Natrium für 1 kg Lösung von Anfang an.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 5·92 g Jodbenzol und 283·2 g Natriumäthylat + Äthylalkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung nach Abzug von 0·2494 g-Atome			Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaJ = b$	Summe $a + b = (Na)$		
0·0242	0·0204	0·0446	20·32	2·21
0·0500	0·0426	0·0926	42·39	2·59
0·0854	0·0700	0·1554	69·70	3·34

Versuchsreihe b.

Genommen: 6·93 g Jodbenzol und 332·8 g Natriumäthylat + Äthylalkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0329	0·0307	0·0636	30·71	2·50
0·0435	0·0404	0·0839	40·40	2·68
0·0754	0·0670	0·1424	66·99	3·38

Tabelle 7.

Jodbenzol, 86·5 % Äthylalkohol und ½ % Natriumamalgam bei Anwesenheit von 0·0302 g-Molekülen Jodnatrium für 1 kg Lösung von Anfang an.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·025 g-Moleküle in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 1·533 g Jodbenzol und 297·3 g Alkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung nach Abzug der von Anfang an gelösten 0·0302 g-Moleküle Jodnatrium			Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaJ = b$	Summe $a + b = (Na)$		
0·0214	0·0125	0·0339	49·74	8·81
0·0473	0·0238	0·0711	94·76	18·02

Versuchsreihe b.

Genommen: 1·480 g Jodbenzol und 290·0 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0286	0·0167	0·0453	67·12	10·67

Tabelle 8.

Natriumamalgam, 32·4 % Äthylalkohol und Jodbenzol, dessen Konzentration im Alkohol dadurch konstant gehalten wurde, dass sich stets ungelöstes Jodbenzol auf dem Boden befand.

Konzentration des gelösten Jodbenzols 0·0200 g-Molekül $= C$ in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Jodbenzol in g-Molekülen für 1 kg Lösung $= x$	$k = \frac{x}{(Na).C}$
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaJ = b$	Summe $a + b = (Na)$		
0·04458	0·03855	0·08314	0·03855	23·17
0·1083	0·0883	0·1966	0·08835	22·46
0·1796	0·1460	0·3256	0·1460	22·41
0·2631	0·1963	0·4594	0·1963	21·35
				Mittel 22·35
Versuchsreihe b.				
0·03063	0·02683	0·05746	0·02683	23·33
0·06783	0·05915	0·12698	0·05915	23·28
0·1061	0·0919	0·1980	0·0919	23·20
0·1528	0·1355	0·2883	0·1355	23·48
0·2171	0·1884	0·4055	0·1884	23·22
				Mittel 23·30

Mittel aus a. und b. 22·83

$22{\cdot}83 \times 0{\cdot}4343 = 9{\cdot}92$

Tabelle 9.

Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und ½% Natriumamalgam.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 50°.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaJ = b$	Summe $a + b = (Na)$		
Versuchsreihe a. Genommen: 5·190 g Jodbenzol und 249·7 g Alkohol.				
0·0201	0·0189	0·0390	18·96	2·34
0·0443	0·0408	0·0852	40·84	2·68
0·107	0·094	0·201	93·85	6·03
Versuchsreihe b. Genommen: 5·170 g Jodbenzol und 247·8 g Alkohol.				
0·0180	0·0173	0·0353	17·30	2·34
0·0453	0·0412	0·0865	41·15	2·66
0·0887	0·0773	0·1660	77·18	3·87

Tabelle 10.

Jodbenzol, absoluter Äthylalkohol und ½% Natriumamalgam.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

a	b	(Na)	x	k
Versuchsreihe a. Genommen: 4·940 g Jodbenzol und 237·3 g Alkohol.				
0·0249	0·0192	0·0441	19·19	2·10
0·0551	0·0445	0·0996	44·54	2·57
0·1203	0·0877	0·2080	87·68	4·37
Versuchsreihe b. Genommen: 4·918 g Jodbenzol und 237·5 g Alkohol.				
0·0224	0·0189	0·0413	19·03	2·22
0·0523	0·0428	0·0950	42·97	2·57
0·0976	0·0741	0·172	74·47	3·45



Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaJ = b$	Summe $a + b = (Na)$		

Tabelle 11.

Jodbenzol, 73·5% Äthylalkohol und ½% Natriumamalgam.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 5·215 g Jodbenzol und 251·5 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0223	0·0193	0·0416	19·31	2·24
0·0514	0·0452	0·0966	45·33	2·72
0·0919	0·0778	0·1697	78·08	3·88

Versuchsreihe b.

Genommen: 5·298 g Jodbenzol und 254·3 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0215	0·0193	0·0408	19·32	2·28
0·0414	0·0373	0·0786	37·27	2·57
0·1047	0·0856	0·1903	85·60	4·42

Tabelle 12.

Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und verdünntes Natriumamalgam.

Konzentration des Amalgams 1/10 %.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 5·195 g Jodbenzol und 249·7 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0365	0·0326	0·0691	32·62	2·48
0·0956	0·0776	0·1732	77·64	3·76

Versuchsreihe b.

Genommen: 5·184 g Jodbenzol und 248·7 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0296	0·0266	0·0562	26·59	2·39
0·0573	0·0494	0·1067	49·34	2·77
0·1041	0·0838	0·1879	83·71	4·19

Tabelle 13.

Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und wenig, nämlich 45 g festes Natriumamalgam.

Konzentration des Amalgams 1·85% Natrium.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·025 g-Moleküle in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 1·698 g Jodbenzol und 332·2 g Alkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaBr = b$	Summe $a + b = (Na)$		
0·0246	0·0131	0·0377	52·52	8·57
0·0542	0·0213	0·0755	85·48	11·09

Versuchsreihe b.

Genommen: 1·694 g Jodbenzol und 332·6 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0173	0·0089	0·0262	35·81	7·36
0·0305	0·0137	0·0442	55·17	7·88



Tabelle 14.

Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und viel, nämlich 270 g festes Natriumamalgam.

Konzentration des Amalgams 1·85% Natrium.
Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·025 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 1·699 g Jodbenzol und 331·7 g Alkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaJ = b$	Summe $a + b = (Na)$		
0·0360	0·0163	0·0523	65·26	8·78
0·0669	0·0226	0·0895	90·43	11·38
Versuchsreihe b. Genommen: 1·699 g Jodbenzol und 331·2 g Alkohol.				
0·0507	0·0210	0·0717	84·02	11·10
0·0709	0·0235	0·0944	93·85	12·83

Tabelle 15.

Jodbenzol, Amylalkohol und Natrium von grosser Oberfläche.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung.

Versuchsreihe a.

16 Scheiben Natrium zusammen von 110 qcm Oberfläche. Die Temperatur des äusseren Bades während des Versuches und diejenige der Lösung bei Beginn des Versuches war 7°.

Genommen: 3·381 g Jodbenzol und 162·4 g Amylalkohol.

Temperatur der Lösung bei Herausnahme der Probe	Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
15·5	0·5710	45·68	0·464
9	0·761	54·50	0·449
8	0·988	63·06	0·438
			Mittel 0·450

Versuchsreihe b.

16 Scheiben Natrium zusammen von 107 qcm Oberfläche. Die Temperatur des äusseren Bades während des Versuches und diejenige der Lösung bei Beginn des Versuches war 6°.

Genommen: 5·067 g Jodbenzol und 243·4 g Amylalkohol.

Temperatur	(Na)	x	k
12	0·2409	23·24	0·477
10	0·5324	45·72	0·498
7	0·7110	53·77	0·471
			Mittel 0·482
			Mittel aus a. und b. 0·466

Tabelle 16.

Jodbenzol, Amylalkohol und Natrium von kleiner Oberfläche.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·1 g Molekül in 1 kg Lösung.

Versuchsreihe a.

1 Scheibe Natrium von 26 qcm Oberfläche. Die Temperatur des äusseren Bades während des Versuches und diejenige der Lösung bei Beginn des Versuches war 7°.

Genommen: 3·386 g Jodbenzol und 162·6 g Amylalkohol.

Temperatur der Lösung bei Herausnahme der Probe	Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
8	0·3313	29·89	0·465
8	0·5657	45·92	0·472
			Mittel 0·469

Versuchsreihe b.

1 Scheibe Natrium von 18 qcm Oberfläche. Die Temperatur des äusseren Bades während des Versuches und diejenige der Lösung bei Beginn des Versuches war 6°.

Genommen: 5·071 g Jodbenzol und 244·0 g Amylalkohol.

Temperatur der Lösung bei Herausnahme der Probe	Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung $= (Na)$	Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
7	0·223	20·91	0·457
7	0·302	28·11	0·474
7	0·434	38·64	0·489
			Mittel 0·473

Mittel aus a. und b. 0·471

Tabelle 17.

Jodbenzol, 86·5% Äthylalkohol und Kaliumamalgam.

Konzentration des Kaliumamalgams 0·16%.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°

Versuchsreihe a.

Genommen: 5·160 g Jodbenzol und 247·6 g Alkohol.

Gelöste Menge Kalium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(K)} \log \frac{a}{a-x}$
vorhanden als Kaliumalkoholat $= a$	vorhanden als $KJ = b$	Summe $a + b = (K)$		
0·0162	0·0139	0·0301	13·92	2·16
0·0260	0·0215	0·0475	21·49	2·21
0·0305	0·0281	0·0586	28·07	2·44

Versuchsreihe b.

Genommen: 5·170 g Jodbenzol und 247·3 g Alkohol.

vorhanden als Kaliumalkoholat $= a$	vorhanden als $KJ = b$	Summe $a + b = (K)$	Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(K)} \log \frac{a}{a-x}$
0·0256	0·0201	0·0457	20·03	2·12
0·0469	0·0354	0·0823	35·23	2·29



Tabelle 18.

Jodbenzol, 86·5 % Äthylalkohol und 0·03 % Lithiumamalgam.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 5·178 g Jodbenzol und 247·9 g Alkohol.

Gelöste Menge Lithium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten	
vorhanden als Lithiumalkoholat $= a$	vorhanden als $LiJ = b$	Summe $a + b = (Li)$	$= x$	$k = \frac{1}{(Li)} \log \frac{a}{a-x}$
0·0361	0·0300	0·0661	29·88	2·33
0·0643	0·0501	0·1144	49·96	2·63
0·1054	0·0770	0·1824	76·79	3·48
Versuchsreihe b. Genommen: 5·171 g Jodbenzol und 247·8 g Alkohol.				
0·0238	0·0206	0·0444	20·53	2·25
0·0360	0·0294	0·0655	29·38	2·31
0·0791	0·0609	0·1401	60·83	2·91

Tabelle 19.

Isobutyljodid, 86·5 % Äthylalkohol und Natriumamalgam.

Konzentration des Isobutyljodids ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 4·658 g Isobutyljodid und 248·0 g Alkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Isobutyljodid in Prozenten	
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaJ = b$	Summe $a + b = (Na)$	$= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·01370	0·02556	0·03926	25·52	3·26
0·0397	0·0629	0·1026	62·81	4·19
0·0728	0·0930	0·1658	92·84	6·91
Versuchsreihe b. Genommen: 4·648 g Isobutyljodid und 247·8 g Alkohol.				
0·0217	0·0354	0·0571	35·33	3·31
0·0385	0·0565	0·0950	56·44	3·80
0·0795	0·0911	0·1706	91·05	6·14

Tabelle 20.

Jodbenzol, Amylalkohol und 1/2 % Natriumamalgam.

Konzentration des Jodbenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 4·85 g Jodbenzol und 242·8 g Alkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten	
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaJ = b$	Summe $a + b = (Na)$	$= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·0296	0·0153	0·0449	15·94	1·68
0·0611	0·0346	0·0956	36·01	2·03
0·143	0·073	0·217	76·28	2·88



Versuchsreihe b.

Genommen: 4·72 g Jodbenzol und 238·2 g Alkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Jodbenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaJ = b$	Summe $a + b = (Na)$		
0·0199	0·0091	0·0291	9·58	1·51
0·0459	0·0276	0·0735	28·96	2·02
0·150	0·085	0·235	89·37	4·14

Versuchsreihe c.

Genommen: 4·78 g Jodbenzol und 241·3 g Alkohol.

0·0345	0·0130	0·0475	13·70	1·35
0·0682	0·0317	0·0999	33·31	1·76
0·135	0·057	0·192	60·00	2·07

Tabelle 21.

Isobutyljodid, Amylalkohol und 1/2 % Natriumamalgam.

Konzentration des Isobutyljodids ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 4·25 g Isobutyljodid und 240·5 g Alkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Isobutyljodid in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaJ = b$	Summe $a + b = (Na)$		
0·0196	0·0102	0·0298	10·82	1·67
0·0513	0·0263	0·0776	27·84	1·83
0·116	0·051	0·168	54·20	2·02

Versuchsreihe b.

Genommen: 4·39 g Isobutyljodid und 236·9 g Alkohol.

0·0212	0·0108	0·0320	10·88	1·56
0·0443	0·0272	0·0715	27·47	1·95
0·0918	0·0511	0·1429	51·66	2·21

Tabelle 22.

Brombenzol, 86·5 % Äthylalkohol und 150—200 ccm Natriumamalgam.

Konzentration des Amalgams anfangs 0·45 % Natrium.

Konzentration des Brombenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Schnell gerührt.

Versuchsreihe a.

Genommen: 4·588 g Brombenzol und 289·8 g Alkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Brombenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaBr = b$	Summe $a + b = (Na)$		
0·0792	0·0210	0·1002	21·10	1·03
0·1478	0·0438	0·1916	44·05	1·32
0·2375	0·0641	0·3016	64·43	1·49

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Brombenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaBr = b$	Summe $a + b = (Na)$		

Versuchsreihe b.

Genommen: 4·018 g Brombenzol und 249·5 g Alkohol.

0·1119	0·0246	0·1365	24·49	0·89
0·2110	0·0493	0·2603	49·12	1·13

Versuchsreihe c.

Genommen: 3·978 g Brombenzol und 249·3 g Alkohol.

0·1268	0·0386	0·1654	38·55	1·28
0·2034	0·0527	0·2561	52·75	1·27

Tabelle 23.

Brombenzol, 86·5% Äthylalkohol und 150 ccm Natriumamalgam.

Konzentration des Amalgams anfangs 0·45% Natrium.

Konzentration des Brombenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Langsam gerührt.

Versuchsreihe a.

Genommen: 3·958 g Brombenzol und 249·4 g Alkohol.

0·0500	0·0082	0·0582	8·30	0·646
0·1216	0·0186	0·1402	18·72	0·642

Versuchsreihe b.

Genommen: 3·980 g Brombenzol und 249·0 g Alkohol.

0·0628	0·0100	0·0728	10·02	0·629
0·1346	0·0200	0·1546	20·02	0·628

Tabelle 24.

Brombenzol, 86·5% Äthylalkohol und 150 ccm Natriumamalgam bei Anwesenheit von 0·1883 g-Atomen Natrium für 1 kg Lösung von Anfang an.

Konzentration des Amalgams anfangs 0·45% Natrium.

Konzentration des Brombenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Schnell gerührt.

Versuchsreihe a.

Genommen: 3·987 g Brombenzol und 249·8 g Alkohol + Natriumäthylat.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung nach Abzug von 0·1883 g-Atomen			Zersetzte Menge von Brombenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaBr = b$	Summe $a + b = (Na)$		
0·0942	0·0073	0·1015	7·28	0·323
0·247	0·032	0·279	31·92	0·600

Versuchsreihe b.

Genommen: 3·990 g Brombenzol und 251·0 g Alkohol + Natriumäthylat.

0·1180	0·0116	0·1297	11·68	0·416
0·2125	0·0271	0·2396	27·21	0·575



Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Brombenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaBr = b$	Summe $a + b = (Na)$		

Tabelle 25.

Brombenzol, 86·5% Äthylalkohol und 142 ccm Natriumamalgam.

Konzentration des Amalgams anfangs 0·45% Natrium.

Konzentration des Brombenzols ungefähr 0·025 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Schnell gerührt.

Versuchsreihe a.

Genommen: 1·000 g Brombenzol und 247·5 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·1027	0·0108	0·1135	42·36	2·11
0·1771	0·0162	0·1933	63·77	2·28

Versuchsreihe b.

Genommen: 1·002 g Brombenzol und 248·2 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0989	0·0089	0·1078	34·95	1·73
0·1850	0·0128	0·1978	50·10	1·53

Tabelle 26.

Brombenzol, 86·5% Äthylalkohol und 134 ccm verdünntes Natriumamalgam.

Konzentration des Amalgams anfangs 0·045% Natrium, am Schluss war kein Natrium mehr im Quecksilber vorhanden.

Konzentration des Brombenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Schnell gerührt.

Versuchsreihe a.

Genommen: 3·997 g Brombenzol und 247·6 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0952	0·0045	0·0997	4·54	0·202
0·1589	0·0060	0·1649	5·93	0·161

Versuchsreihe b.

Genommen: 4·004 g Brombenzol und 248·0 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·0871	0·0040	0·0911	3·96	0·193
0·1490	0·0052	0·1542	5·21	0·151

Tabelle 27.

Brombenzol, 86·5% Äthylalkohol und 300 g festes Natriumamalgam.

Konzentration des Brombenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung.

Konzentration des Natriumamalgams anfangs 1·85% Natrium, nach Schluss der Operation war es noch so zähe, dass es nicht umgerührt werden konnte. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 3·991 g Brombenzol und 249·0 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·1174	0·0025	0·1199	2·47	0·0906
0·1517	0·0041	0·1558	4·07	0·1159

Versuchsreihe b.

Genommen: 3·991 g Brombenzol und 249·0 g Alkohol.

a	b	(Na)	x	k
0·1202	0·0031	0·1233	3·04	0·109
0·1633	0·0047	0·1680	4·66	0·123



Tabelle 28.

Brombenzol, 86·5% Äthylalkohol und 106 ccm Amalgam,

das sowohl bei Beginn als auch am Schluss der Operation halb fest und halb flüssig war und sehr schnell umgerührt wurde.

Konzentration des Brombenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Versuchsreihe a.

Genommen: 4·006 g Brombenzol und 248·7 g Alkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Brombenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaBr = b$	Summe $a + b = (Na)$		
0·1280	0·0196	0·1476	19·39	0·634
0·2667	0·0415	0·3082	41·07	0·745
Versuchsreihe b. Genommen: 3·993 g Brombenzol und 248·9 g Alkohol.				
0·1107	0·0189	0·1296	18·85	0·700
0·2028	0·0334	0·2362	33·27	0·744

Tabelle 29.

Brombenzol, 86·5% Äthylalkohol und 100 ccm Natriumamalgam,

das halb fest und halb flüssig war, in der Schüttelmaschine möglichst stark geschüttelt.

Konzentration des Brombenzols ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung.

Versuchsreihe a.

Genommen: 3·983 g Brombenzol und 247·3 g Alkohol.

Temperatur am Ende des Versuches 22°.

Dauer des Schüttelns	Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Brombenzol in Prozenten $= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
	vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaBr = b$	Summe $a+b=(Na)$		
2 St. 6 M.	0·285	0·093	0·378	92·56	2·98
Versuchsreihe b. Genommen: 4·007 g Brombenzol und 247·3 g Alkohol. Temperatur am Ende des Versuches 20°.					
1 St.	0·220	0·077	0·297	75·83	2·08
Versuchsreihe c. Genommen: 4·004 g Brombenzol und 248·3 g Alkohol. Temperatur am Ende des Versuches 21°.					
49 M.	0·149	0·064	0·214	63·84	2·07
3 St. 32 M.	0·349	0·095	0·444	94·13	2·77

Tabelle 30.

Isobutylbromid, 86·5% Äthylalkohol und 146 ccm Natriumamalgam.

Konzentration des Amalgams anfangs 0·45% Natrium.

Konzentration des Isobutylbromids ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Schnell gerührt.

Versuchsreihe a.

Genommen: 3·413 g Isobutylbromid und 247·7 g Alkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Isobutylbromid in Prozenten	
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaBr = b$	Summe $a + b = (Na)$	$= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·1051	0·0252	0·1303	25·49	0·98
0·1879	0·0449	0·2328	45·35	1·13

Versuchsreihe b.

Genommen: 3·410 g Isobutylbromid und 247·6 g Alkohol.

0·0988	0·0236	0·1224	23·88	0·97
0·1820	0·0464	0·2284	46·85	1·20

Tabelle 31.

Isobutylbromid, 86·5% Äthylalkohol und 146 ccm Natriumamalgam.

Konzentration des Amalgams anfangs 0·45% Natrium.

Konzentration des Isobutylbromids ungefähr 0·1 g-Molekül in 1 kg Lösung. 25°.

Langsam gerührt.

Versuchsreihe a.

Genommen: 3·423 g Isobutylbromid und 247·7 g Alkohol.

Gelöste Menge Natrium in g-Atomen für 1 kg Lösung			Zersetzte Menge von Isobutylbromid in Prozenten	
vorhanden als Natriumalkoholat $= a$	vorhanden als $NaBr = b$	Summe $a + b = (Na)$	$= x$	$k = \frac{1}{(Na)} \log \frac{a}{a-x}$
0·04369	0·00704	0·05073	7·08	0·629
0·0878	0·0138	0·1016	13·85	0·637

Versuchsreihe b.

Genommen: 3·425 g Isobutylbromid und 247·7 g Alkohol.

0·04199	0·00622	0·04821	6·25	0·581
0·07939	0·01190	0·09129	11·95	0·605

Königsberg i. Pr., im Dezember 1901.



Dampfdrucke im System: Wasser, Aceton und Phenol. II.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 6 Figuren im Text.)

I. Die Verdampfungs- und Kondensationskurven bei 56·5°.

In der vorigen Abhandlung[1]) habe ich die Dampfdrucke im ternären System: Wasser, Aceton und Phenol besprochen; ich werde jetzt die Darstellung im Dreieck und die daraus abzuleitenden Folgerungen besprechen.

Nehmen wir beispielsweise eine Temperatur von 56·5° und einen Druck von 300 mm. Von allen möglichen binären und ternären Gemischen wird bei dieser Temperatur und diesem Druck ein Teil flüssig, ein anderer Teil jedoch gasförmig sein, während ein dritter Teil sich in Flüssigkeit und Dampf trennen wird. Betrachten wir, um diese Flüssigkeiten zu finden, die Fig. 4 der vorigen Abhandlung; in Fig. 1 dieser Abhandlung ist sie noch einmal abgebildet. Diese Figur gilt, wie früher besprochen, für 56·5°; auf der horizontalen Axe ist der Phenolgehalt der Flüssigkeiten eingetragen, auf der vertikalen der Dampfdruck. Bringen wir in Fig. 1 eine horizontale Gerade an, welche einem Dampfdruck von 300 mm entspricht. Diese Gerade schneidet die Kuren 15·6, 22·52, 31·82, 50·17, 67·05, 82·94 und 100. Betrachten wir erst den Schnittpunkt dieser Geraden mit Kurve 15·6. Dieser Schnittpunkt giebt eine ternäre Flüssigkeit an, welche bei 56·5° unter einem Druck von 300 mm sieden wird. Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit ist leicht zu finden. Aus Fig. 1 (ich habe diese Figuren dazu

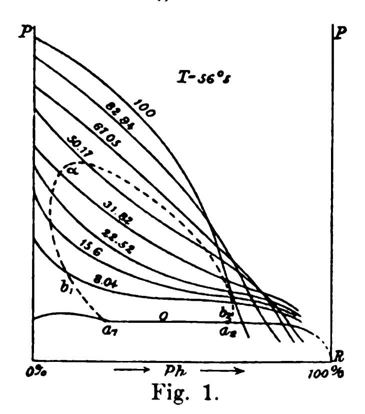


Fig. 1.

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 485 (1901).

sehr gross gezeichnet) folgt, dass diese Flüssigkeit 8·4% Phenol enthält; die anderen 91·6% werden also aus Wasser und Aceton gebildet. Da der Schnittpunkt jedoch auf Kurve 15·6 liegt, so ist das Verhältnis Wasser : Aceton gleich 84·4 : 15·6, so dass diese Flüssigkeit $\frac{84·4}{100} \times 91·6\% = 77·3\%$ Wasser und $\frac{15·6}{100} \times 91·6\% = 14·3\%$ Aceton enthalten muss. Wir finden also, dass eine Flüssigkeit, welche:

77·3% Wasser. 14·3% Aceton und 8·4% Phenol

enthält, bei 56·5° unter einem Druck von 300 mm sieden wird.

Nehmen wir jetzt den Schnittpunkt der horizontalen Geraden mit Kurve 22·52. Dieser Schnittpunkt giebt einen Phenolgehalt von 16·5% an. Da für alle Flüssigkeiten dieser Kurve das Verhältnis Wasser : Aceton gleich 77·48 : 22·52 ist, so wird der Wassergehalt $\frac{77·48}{100} \times 83·5\% = 64·7\%$ und der Acetongehalt $\frac{22·52}{100} \times 83·5\% = 18·8\%$ sein. Wir finden also eine zweite Flüssigkeit nämlich mit

64·7% Wasser, 18·8% Aceton und 16·5% Phenol,

welche auch bei 56·5° unter einem Druck von 300 mm sieden wird. Auf ähnliche Weise kann man auch mit den anderen Schnittpunkten handeln. Die Gerade, welche Drucke von 300 mm angiebt, schneidet auch Kurve 100. Es ist also im binären System: Phenol—Aceton auch eine Flüssigkeit, welche bei 56·5° einen Dampfdruck von 300 mm hat. Im binären System: Wasser—Phenol giebt es jedoch eine solche Flüssigkeit nicht, da der höchste Dampfdruck, welcher bei 56·5° in diesem System auftritt, nur noch 127 mm beträgt. Im binären System: Wasser—Aceton giebt es jedoch wieder eine solche Flüssigkeit, deren Zusammensetzung mit Hilfe der Fig. 1 der vorigen Abhandlung zu finden ist. In folgender Tabelle 1 sind diese Flüssigkeiten angegeben.

Tabelle 1.

Flüssigkeiten, welche bei 56·5° einen Dampfdruck von 300 mm haben.

% *W*	91·0	77·3	64·7	51·2	30·6	17·0	8·0	0
% *Ac*	9·0	14·3	18·8	23·8	30·4	34·5	38·0	44·2
% *Ph*	0	8·4	16·5	25·0	39·0	48·5	54·0	55·8

Die Flüssigkeiten, welche in voriger Tabelle angegeben sind, kann man auf bekannte Weise in einem Dreieck angeben. Eine Abbildung hat man in Fig. 2. Jeder der acht bestimmten Punkte ist durch × angegeben. Punkt a_1 giebt die Flüssigkeit an, welche nur Wasser und Aceton enthält; nach der Tabelle 9% Aceton. Punkt b_1 giebt die nur allein Phenol und Aceton enthaltende Lösung mit 44·2% Aceton an. Wenn man durch die acht Punkte eine Kurve legen will, so bemerkt

man, dass vier dieser auf einer Geraden liegen, nämlich in der Figur durch $c_1 c_2$ angegeben. Um einzusehen, was dieses bedeuten will, werden wir die Binodalkurve von 56·5° zeichnen. Die Lage dieser Kurve ist bekannt, denn in der vorigen Abhandlung habe ich die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit angegeben. Wir machen in der Theorie jedoch dabei einen Fehler; die Binodalkurve ist nämlich bestimmt worden bei 56·5° und bei dem Druck der Atmosphäre; Fig. 2 gilt jedoch nur für 56·5° und einen Druck von 300 mm. In der Praxis ist dieser Fehler jedoch ohne Einfluss und viel kleiner als die Analysenfehler. Bei Druckänderung wird nämlich die Lage der Binodalkurve sich ändern müssen; der Einfluss einer kleinen Druckänderung, wie hier der Fall ist, ist jedoch verschwindend klein, so dass wir die Binodalkurve nehmen können, wie sie bei Atmosphärendruck bestimmt ist.

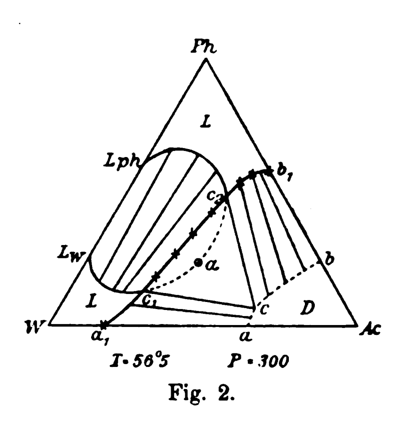


Fig. 2.

Zeichnen wir jetzt die Binodalkurve in Fig. 2; wir erhalten die Kurve $L_W c_1 a c_2 L_{Ph}$. Wir sehen jetzt, dass die vier Punkte, welche auf einer Geraden liegen, innerhalb der Binodalkurve liegen, und dass diese Gerade die Binodalkurve in zwei Punkten, nämlich c_1 und c_2 schneidet. Es sind jetzt c_1 und c_2 zwei Schichten, welche miteinander im Gleichgewicht sein können, und jede Flüssigkeit der Geraden $c_1 c_2$ wird sich in diese zwei Schichten trennen müssen. Es ist also ganz natürlich, dass die vier betrachteten Flüssigkeiten den gleichen Dampfdruck haben, denn jede trennt sich in die Schichten c_1 und c_2, und allein das Mengenverhältnis dieser Schichten wird anders sein, je nachdem die Lage der Punkte auf dieser Geraden eine andere ist.

Die vier Flüssigkeiten, nämlich mit 8·4%, 16·5%, 25% und 39% Phenol (Tabelle 1) waren also nicht homogen, sondern jede dieser hat sich in die zwei Schichten c_1 und c_2 getrennt.

Man hat also nur die Schnittpunkte c_1 und c_2 der Geraden mit der Binodalkurve zu bestimmen, um die Zusammensetzung der beiden Schichten zu finden, die miteinander im Gleichgewicht sein können. Es ist die Kurve $a_1 c_1 c_2 b_1$, welche ich in einer der vorigen Abhandlungen die „Verdampfungskurve“ genannt habe. Sie besteht in unserem Fall aus drei Teilen, nämlich $a_1 c_1$, $c_2 b_1$ und die Gerade $c_1 c_2$. Die Gerade ist jedoch nur der experimentelle Teil, denn die Verdampfungskurve $a_1 c_1$

setzt sich innerhalb der Binodalkurve fort und tritt in c_2 aus, so dass $a_1 c_1$ durch eine kontinuierlich verlaufende Kurve in $c_2 b_1$ übergeht[1]). Die Flüssigkeiten dieser Kurve innerhalb der Binodalkurve sind jedoch weniger stabil und labil und sind denn auch nicht bestimmt worden.

Betrachten wir jetzt die Kurve, welche ich in der vorigen Abhandlung die „Kondensationskurve" genannt habe. Jede Lösung der Verdampfungskurve kann nämlich bei 56·5° und einem Druck von 300 mm im Gleichgewicht sein mit einem bestimmten Dampf. Nehmen wir z. B. die Flüssigkeit a_1; da diese nur allein Wasser und Aceton enthält, so wird dieses ebenfalls mit dem Dampf der Fall sein. Aus einigen Bestimmungen folgt, dass der Dampf mehr Aceton enthält als die Lösung; die Zusammensetzung des Dampfes habe ich durch a angegeben, obgleich die genaue Lage dieses Punktes noch unbekannt ist. Flüssigkeit b_1 enthält nur allein Phenol und Aceton; das wird also auch mit dem Dampf, welcher mit dieser Flüssigkeit im Gleichgewicht sein wird, der Fall sein. Da bei Zusatz von Phenol zu Aceton oder zu einer Phenol—Acetonlösung der Dampfdruck immer abnimmt, so wird, wie aus der van der Waalsschen Theorie folgt, der Dampf immer weniger Phenol enthalten als die Flüssigkeit, mit welcher er im Gleichgewicht ist. Die Dampfphase habe ich durch b angegeben und diesem Punkt eine solche Lage gegeben, wie mit der Theorie übereinstimmt.

Betrachten wir jetzt die beiden flüssigen Schichten c_1 und c_2; bei 56·5° und einem Druck von 300 mm können diese beiden nicht allein miteinander, sondern auch mit Dampf im Gleichgewicht sein. Dieser Dampf ist durch c angegeben; obgleich die Zusammensetzung dieses Dampfes nicht genau bekannt ist. Aus einigen noch später mitzuteilenden Versuchen folgt doch ganz sicher, dass der Acetongehalt sehr gross, der Phenolgehalt jedoch sehr klein ist, so dass c eine Lage haben muss wie ungefähr in der Figur angegeben, jedoch der Seite $W—Ac$ noch näher. Mit jeder Flüssigkeit der Verdampfungskurve $c_2 b_1$ muss also eine der Kondensationskurven cb übereinstimmen, oder jede Flüssigkeit der Kurve $b_1 c_2$ wird bei 56·5° und einem Druck von 300 mm mit einem bestimmten Dampf im Gleichgewicht sein können. Die Zusammensetzungen dieser Dämpfe werden durch die Punkte der Kurve cb angegeben. Dasselbe ist auch der Fall mit den Kurven $a_1 c_1$ und ac, nämlich mit jeder Flüssigkeit der Kurve $a_1 c_1$ kann ein Dampf der Kurve ac im Gleichgewicht sein. Ich habe die Flüssigkeiten und

[1]) Über die Formen dieser Kurve innerhalb der Binodalkurve siehe: Diese Zeitschr. **36**, 718 (1901).



Dämpfe, die miteinander im Gleichgewicht sind, miteinander durch eine Gerade verbunden, nämlich a_1 mit a, c_1 mit c, c_2 mit c und b_1 mit b: weiter sind noch einige solcher Geraden in der Figur gezeichnet.

Es besteht der experimentelle Teil der Kondensationskurve aus zwei Teilen, welche in c mit einem Knick aneinander schliessen. Der Punkt c stimmt mit der Geraden $c_1 c_2$ überein, nämlich jede Flüssigkeit der Geraden $c_1 c_2$ wird mit einen Dampf c im Gleichgewicht sein können; dieses ist auch natürlich, da alle Flüssigkeiten dieser Geraden sich in die zwei Schichten trennen werden. Wir haben gesehen, dass die beiden Punkte c_1 und c_2 miteinander verbunden sind durch eine Fortsetzung der Kurven $a_1 c_1$ und $b_1 c_2$; etwas Ähnliches hat man mit den Kurven ac und bc. Wie früher erwähnt (Diese Zeitschr. **36**, 718, 1901), enden die beiden Kurven nicht in c; wenn man von a ausgeht in der Richtung nach c, so wird ac noch durch ein Stück verlängert; man durchläuft nämlich eine Kurve mit zwei Wendepunkten und kommt wieder in c zurück über eine Kurve, welche cb als Fortsetzung hat. (Für eine Abbildung und Besprechung siehe: Diese Zeitschr. **36**, 718, 1901.)

Betrachten wir noch einmal die Binodalkurve $L_W c_1 a c_2 L_{Ph}$. Ein Teil dieser Kurve, nämlich $c_1 a c_2$, liegt innerhalb des Feldes, durch Kondensations- und Verdampfungskurve eingeschlossen. Was wird mit diesen Flüssigkeiten geschehen, wenn wir sie bei 56·5° unter einen Druck von 300 mm bringen? Wie früher aus den theoretischen Betrachtungen mit Hilfe der ζ-Fläche abgeleitet, kann man drei Hauptfelder unterscheiden. In diesem besonderen Fall werde ich die Felder durch Betrachtungen des Dampfdruckes ableiten.

Wir haben eine Temperatur von 56·5° und einen Druck von 300 mm angenommen; Flüssigkeiten, welche bei dieser Temperatur einen kleineren Dampfdruck haben, werden also flüssig bleiben; ist der Dampfdruck jedoch grösser, so werden sie sich in Dampf verwandeln.

Nehmen wir erst die Komponenten Wasser und Phenol. Bei 56·5° ist der Dampfdruck dieser beiden kleiner als 300 mm; beide werden also flüssig bleiben; auch alle binären Wasser—Phenolgemische werden, da der Dampfdruck noch unterhalb 300 mm bleibt, in flüssigem Zustande auftreten. Von den Wasser—Acetongemischen werden alle, welche weniger Aceton enthalten als a_1, flüssig sein, da ihre Dampfdrucke kleiner als 300 mm sind; dasselbe ist der Fall mit allen Phenol—Acetongemischen, welche weniger Aceton enthalten als mit Punkt b_1 übereinstimmt. Es werden also alle binären Flüssigkeiten der Teile Wa_1 und $Ph b_1$ flüssig bleiben. Kurve $a_1 c_1 c_2 b_1$ giebt die Flüssigkeiten an, deren Dampfdruck 300 mm ist, so dass man leicht einsieht, dass die

Flüssigkeiten, welche im Felde $Wa_1c_1c_2b_1Ph$ liegen, kleinere Dampfdrucke haben werden. Es ist $Wa_1c_1c_2b_1Ph$ also das Flüssigkeitsfeld, in Fig. 2 durch L angegeben.

Betrachten wir jetzt das Feld $acbAc$, nämlich das Dampffeld. Bei 56·5° hat Aceton einen Dampfdruck von 760 mm; bei dem betrachteten Druck von 300 mm wird Aceton also dampfförmig sein. Auch haben wir schon gesehen, dass der Dampf a mit der Flüssigkeit a_1 und ebenso, dass b mit b_1 im Gleichgewicht sein kann. Auch wissen wir schon, dass der Dampf c mit den beiden Schichten c_1 und c_2 im Gleichgewicht ist, so dass wir schliessen, dass alle Gemische innerhalb des Teils $acbAc$ dampfförmig sein werden.

Das dritte, nämlich das heterogene Feld, wird durch $a_1c_1c_2b_1ca$ umschlossen. Nimmt man nämlich ein Wasser—Acetongemisch, dessen Zusammensetzung durch einen Punkt zwischen a_1 und a angegeben wird, so wird dieses sich trennen in die Flüssigkeit a_1 und den Dampf a. Hat man ein ternäres Gemisch, dessen Zusammensetzung durch einen Punkt auf c_1c angegeben wird, so bildet sich die Flüssigkeit c_1 und der Dampf c. Jedes Gemisch innerhalb des Teils a_1c_1ca wird sich trennen in eine Flüssigkeit der Verdampfungskurve a_1c_1 und einen damit übereinstimmenden Dampf der Kondensationskurve ac. Es werden natürlich die drei Punkte, welche die Zusammensetzungen des Gemisches, der Flüssigkeit und des Dampfes angeben, auf einer Geraden liegen.

Ähnliche Betrachtungen gelten auch für den Teil b_1c_2cb, nämlich jedes Gemisch innerhalb dieses Teils wird sich in Flüssigkeit und Dampf trennen.

Betrachten wir jetzt das Dreieck cc_1c_2; nehmen wir ein innerhalb dieses Dreiecks liegendes Gemisch. Es werden sich hieraus die zwei flüssigen Schichten c_1 und c_2 und der Dampf c bilden.

Wir haben also drei Hauptfelder zu unterscheiden, nämlich das Flüssigkeitsfeld, das Dampffeld und das heterogene Feld; diese drei Felder sind durch zwei Kurven voneinander getrennt. Die Verdampfungskurve trennt das Feld, wo nur allein flüssige Zustände auftreten, von dem Felde, wo Flüssigkeit und Dampf auftritt; die Kondensationskurve trennt das Dampffeld von dem heterogenen Felde. Wenn man also vom Flüssigkeitsfelde aus nach dem heterogenen geht, so findet teilweise Verdampfung statt, wenn man die Verdampfungskurve überschreitet; geht man jedoch von dem Dampffelde aus nach dem heterogenen, so tritt bei Überschreitung der Kondensationskurve teilweise Kondensation ein.

Wie aus der Figur zu sehen, besteht das Flüssigkeitsfeld aus drei Teilen, nämlich die Teile $WL_W c_1 a_1$ und $PhL_{Ph}c_2b_1$, wo die Flüssig-

keiten homogen bleiben; der Teil $L_W c_1 c_2 L_{Ph}$ ist jedoch das heterogene Flüssigkeitsfeld; es trennen sich nämlich Gemische, welche innerhalb dieses Feldes liegen, in zwei Schichten. Auch das heterogene Feld $a_1 c_1 c_2 b_1 b c a$ besteht aus drei Teilen; in zwei dieser, nämlich in $a_1 c_1 c a$ und in $b_1 c_2 c b$ hat man nämlich Trennung in Dampf und eine Flüssigkeit; im Teil $c_1 c_2 c$ tritt jedoch Dampf neben zwei flüssigen Schichten auf.

Bei der Temperatur von 56·5° und einem Druck von 300 mm ist also nur ein Teil der Lösungen der Binodalkurve zu erhalten, nämlich die Lösungen der beiden Zweige $L_W c_1$ und $L_{Ph} c_2$. Es können diese wohl zwei an zwei miteinander im Gleichgewicht sein, jedoch Dampf kann sich dabei nicht bilden. Es sind allein die zwei Schichten c_1 und c_2, welche mit Dampf im Gleichgewicht sein können. Die anderen Lösungen der Binodalkurve, nämlich des Teils $c_1 a c_2$, kann man nicht darstellen; wenn man z. B. die drei Komponenten in solchem Verhältnis zu einander bringt, dass die kritische Flüssigkeit a entstehen müsste, so wird diese jedoch auseinanderfallen in die zwei Schichten c_1 und c_2 und den Dampf c. In welchem Verhältnis die zwei Schichten und der Dampf auftreten werden, ist natürlich abhängig von der Lage des Punktes a in Hinsicht auf denjenigen der Punkte c_1, c_2 und c.

In einer vorigen Abhandlung habe ich die Differentialgleichungen der Verdampfungs- und Kondensationskurve abgeleitet. Wir fanden [1]) für die Verdampfungskurve:

$$[r_1(x_1-x)+s_1(y_1-y)]dx_1+[s_1(x_1-x)+t_1(y_1-y)]dy_1=V_{1\cdot 0}dP-\eta_{1\cdot 0}dT,$$

und für die Kondensationskurve:

$$[r(x-x_1)+s(y-y_1)]dx+[s(x-x_1)+t(y-y_1)]dy=V_{0\cdot 1}dP-\eta_{0\cdot 1}dT.$$

Halten wir die Temperatur konstant, setzen wir also in den vorigen Gleichungen $dT=0$, so kann man ableiten (loc. cit.):

„Bei Druckerhöhung verschieben Verdampfungs- und Kondensationskurven sich in solcher Richtung, dass das Flüssigkeitsfeld grösser und das Dampffeld kleiner wird."

Es muss also bei Druckerhöhung die Kondensationskurve acb sich dem Punkte Ac nähern; dasselbe muss der Fall sein mit der Verdampfungskurve $a_1 c_1 c_2 b$.

Bei Druckerniedrigung muss das Flüssigkeitsfeld jedoch kleiner werden; die Verdampfungskurve muss sich also nach der Seite WPh des Dreiecks verschieben.

Dass dieses auch der Fall ist, sieht man, wenn man die Verdampfungskurve für verschiedene Drucke ableitet, wobei man natürlich

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 271 (1901).



die Temperatur von 56·5° beibehalten muss. Dieses kann auf ähnliche Weise geschehen, wie wir die Verdampfungskurve von 300 mm Druck gefunden haben, nämlich mit Hilfe der Fig. 1. In folgender Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen angegeben.

Tabelle 2.

Die Verdampfungskurven verschiedener Drucke bei 56·5°.

°/₀ *W*	°/₀ *Ac*	°/₀ *Ph*
	Druck = 127 mm.	
99·6	0·4	0
94·5	0	5·5
26·3	2·2	73·5
20·3	3·7	76·0
18·1	5·3	76·6
15·2	7·2	77·6
10·6	10·6	78·8
7·1	14·5	78·4
4·2	20·0	75·8
0	27·6	72·4
	Druck = 180 mm.	
97·2	2·8	0
73·8	6·4	19·8
55·2	10·2	34·6
43·4	12·6	44·0
31·6	14·8	53·6
17·4	17·6	65·0
10·5	21·3	68·2
5·4	26·0	68·6
0	33·2	66·8
	Druck = 220 mm.	
95·0	5·0	0
83·7	7·3	9·0
65·3	12·1	22·6
53·0	15·4	31·6
40·7	18·9	40·4
22·8	23·2	54·0
12·9	26·1	61·0
6·3	30·3	63·4
0	37·2	62·8
	Druck = 260 mm.	
93·2	6·8	0
89·8	7·4	2·8
72·2	13·3	14·5
59·7	17·3	23·0
46·1	21·5	32·4
26·7	26·9	46·4
15·0	30·5	54·5
7·0	34·2	58·8
0	40·8	59·2
	Druck = 300 mm.	
91·0	9·0	0
77·3	14·3	8·4
64·7	18·8	16·5
51·2	23·8	25·0
30·6	30·4	39·0
17·0	34·5	48·5
8·0	38·0	54·0
0	44·2	55·8
	Druck = 350 mm.	
87·2	12·8	0
81·9	15·1	3·0
70·2	20·4	9·4
56·3	26·2	17·5
34·7	34·9	30·4
19·5	39·5	41·0
8·8	43·0	48·2
0	48·4	51·6
	Druck = 380 mm.	
85·0	15·0	0
83·7	15·5	0·8
73·0	21·2	5·8
59·2	27·6	13·2
36·9	37·1	26·0
20·9	42·5	36·6
9·4	45·4	45·2
0	51·0	49·0
	Druck = 400 mm.	
83·0	17·0	0
74·6	21·6	3·8
61·0	28·4	10·6
38·3	38·5	23·2

% W	% Ac	% Ph
21 8	44·2	34·0
9·8	47·8	42·4
0	53·0	47·0
Druck = 500 mm.		
72·0	28·0	0
67·1	31·3	1·6
44·3	44·7	11·0
26·4	53·6	20·0
11·9	57·9	30·2
0	62·2	37·8
Druck = 550 mm.		
64·0	36·0	0
47·0	47·4	5·6

% W	% Ac	% Ph
28·6	57·9	13·5
13·1	63·9	23·0
0	67·5	32·5
Druck = 600 mm.		
52·0	48·0	0
49·5	49·9	0·6
30·9	62·7	6·4
14·3	69·7	16·0
0	73·5	26·5
Druck = 650 mm.		
32·0	68·0	0
15·8	76·9	7·3
0	80·0	20·0

Mit Hilfe der vorigen Tabelle 2 kann man die Lage der Verdampfungskurven von 56·5° und Drucke von 127, 180, 220, 260, 300, 350, 380, 400, 500, 550, 600 und 650 mm in ein Dreieck zeichnen. Fig. 3 giebt die Lage dieser Verdampfungskurven an, jedoch nicht von allen diesen, da die Abbildung zu klein ist, um sie alle noch übersichtlich angeben zu können, man kann sie jedoch mit Hilfe der vorigen Tabelle alle in einem grösseren Dreieck leicht angeben. In Fig. 3 habe ich die Verdampfungskurve bei einem Druck von 300 mm wieder gezeichnet, nämlich die Kurve $a_1\,c_1\,c_2\,b_1$, welche auch in Fig. 2 durch dieselben Buchstaben angegeben ist. Auch findet man in Fig. 3 die Binodalkurve $L_W\,c_1\,a\,c_2\,L_{Ph}$ angegeben, welche auch in Fig. 2 gezeichnet ist; die Kondensationskurve der Fig. 2 ist in Figur 3 jedoch nicht aufgenommen. Erhöhen wir den Druck bis 380 mm; wie hier vorgesehen, muss die Verdampfungskurve sich also dem Eckpunkt *Ac* nähern, und wie aus Fig. 3 folgt, ist dieses auch der Fall. Die Kurve, in der Figur durch 380 angegeben, besteht wieder aus drei Teilen, nämlich aus zwei Kurven und einer Geraden, welche letztere innerhalb der Binodalkurve liegt. Man kann also ausserhalb einer ganzen Reihe von Flüssigkeiten auch noch einen Komplex von zwei Flüssigkeiten haben, welche bei 56·5° einen Dampfdruck von 380 mm haben. Erhöht man den Druck noch weiter, z. B. bis 500 mm, so werden die Flüssigkeiten, welche bei

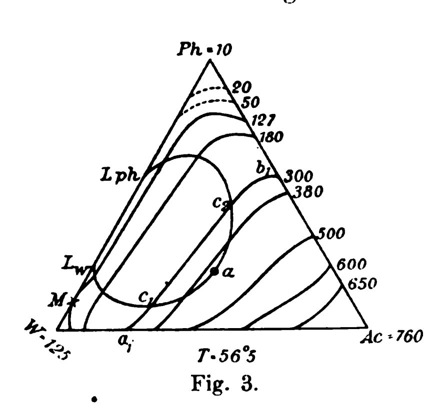


Fig. 3.

dieser Temperatur einen Dampfdruck von 500 mm haben, durch Kurve 500 angegeben, welche nur aus einem Zweig besteht, da sie ganz ausserhalb der Binodalkurve liegt. Das Flüssigkeitsfeld ist also viel grösser geworden; da die Binodalkurve ganz innerhalb dieses Feldes liegt, können alle möglichen Zweischichtensysteme bei dieser Temperatur und bei diesem Druck verwirklicht werden, und keine dieser kann mit Dampf im Gleichgewicht sein. Bei noch höheren Drucken, z. B. bei 600 und 650 mm, treten die Verdampfungskurven 600 und 650 auf; sie nähern sich also dem Eckpunkt *Ac* immer mehr und mehr. Erhöht man den Druck bis 760 mm, so hat man statt einer Verdampfungskurve nur noch einen Punkt, nämlich Punkt *Ac*. Bei diesem Druck, nämlich dem Druck der Atmosphäre, kann also allein reines Aceton mit Dampf im Gleichgewicht sein; alle binären und ternären Gemische und die beiden Komponenten Wasser und Phenol sind jedoch nur allein im flüssigen Zustande möglich.

Kehren wir nach der Verdampfungskurve $a_1 c_1 c_2 b_1$ zurück; erniedrigen wir jetzt den Druck, z. B. bis 180 mm, so erhalten wir die Kurve 180. Das Flüssigkeitsfeld ist also kleiner geworden, und von den zwei Schichtensystemen ist nur noch ein kleiner Teil zu verwirklichen. Bei noch weiterer Druckerniedrigung nähert sich die Verdampfungskurve der Seite *W—Ph* des Dreiecks, und bei einem Druck von 127 mm berührt sie diese Seite in einem Punkt *M*, während sie einerseits in einem Punkt auf *W—Ac*, andererseits auf *Ph—Ac* endet. Wir haben hier also ein Beispiel einer Verdampfungskurve, welche eine Seite des Dreiecks in einem Punkt berührt. In einer vorigen Abhandlung [1]) habe ich eine solche Verdampfungskurve aus theoretischen Betrachtungen abgeleitet. Wie in der Figur (loc. cit.) zu sehen, berührt die Kondensationskurve die Seite in demselben Punkt, in welchem die Verdampfungskurve diese berührt. Es muss in Fig. 3 die Kondensationskurve also die Verdampfungskurve in *M* berühren und weiter ganz an derjenigen Seite der Verdampfungskurve liegen, wo Punkt *Ac* sich befindet. Das Flüssigkeitsfeld ist also sehr klein geworden und besteht aus zwei Teilen, welche in *M* jedoch ineinander fliessen. Alle binären, nur Wasser und Phenol enthaltenden Gemische sind bei der betrachteten Temperatur und dem betrachtenden Druck noch flüssig; allein das Gemisch *M* kann sowohl im flüssigen wie im dampfförmigen Zustande auftreten.

Erniedrigt man den Druck noch ein wenig, so wird die Verdampfungskurve aus zwei voneinander getrennten Teilen bestehen; jeder dieser Teile wird in einem Punkte auf der Seite *W—Ph* enden; der Punkt *M*

---

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 274; Fig. 6 (1900).



muss natürlich zwischen diesen beiden Endpunkten liegen. Der eine Teil verschwindet jedoch schon bei einem Drucke von 125 mm in Punkt *W*, so dass bei niedrigerem Drucke die Verdampfungskurve einerseits auf Seite *W—Ph*, andererseits auf *Ac—Ph* enden wird. Ich habe in der Figur noch zwei Kurven, nämlich 50 und 20, gezeichnet; da sie jedoch nicht bestimmt sind, so habe ich sie punktiert. Das Flüssigkeitsfeld wird also bei Druckerniedrigung immer kleiner und verschwindet endlich in Punkt *Ph* bei einem Druck, welcher den Dampfdruck des reinen Phenols bei 56·5° angiebt. Dieser Druck ist nicht bestimmt: er ist jedoch sehr klein, und ich habe dafür nur 10 mm angenommen.

Wir haben also gefunden: bei Drucken oberhalb 760 mm breitet das Flüssigkeitsfeld sich über das ganze Dreieck aus; es werden also die drei Komponenten und alle möglichen binären und ternären Gemische nur allein im flüssigen Zustande möglich sein. Bei einem Drucke von 760 mm erscheint das Dampffeld im Punkte *Ac*; allein reines Aceton ist nur noch in Dampfform möglich. Erniedrigt man den Druck noch weiter, so wird das Flüssigkeitsfeld immer kleiner. Bei einem Drucke von 127 mm teilt es sich in zwei Teile; einer dieser Teile verschwindet bei 125 mm im Punkte *W*, der andere bei einem Drucke von 10 mm im Punkte *Ph*. Während also beim Drucke oberhalb 760 mm alle Gemische nur allein im flüssigen Zustande möglich sind, werden sie alle bei Drucken unterhalb 10 mm nur allein dampfförmig auftreten.

Wie man aus Fig. 3 sieht, haben die Verdampfungskurven höherer Drucke ganz andere Formen als diejenigen niedrigerer Drucke, und man hat allmähliche Übergänge, welche man noch besser sehen kann, wenn man alle Verdampfungskurven mit Hilfe der Tabelle 2 zeichnet. Ich will jetzt aus der Figur noch einzelne Folgerungen ableiten. Ich werde jedoch bei diesen Ableitungen die Binodalkurve ausser Betrachtung lassen; der Leser sieht leicht, dass dieses nur zur Folge hat, dass man, wenn eine Flüssigkeit zufälligerweise innerhalb der Binodalkurve liegt, statt dieser die zwei Schichten nehmen muss, in welche sie sich trennen wird.

Bringen wir in Fig. 3 eine Gerade an der Seite *W—Ac* des Dreiecks parallel. Eine solche Gerade giebt Lösungen an, welche alle den gleichen Phenolgehalt haben. Bringen wir diese Gerade an in der Nähe der Seite *W—Ac*, so dass der Phenolgehalt nur noch klein ist. Diese Gerade durchschneidet die Verdampfungskurven, jedoch jede nur in einem Punkte. Es werden also alle ternären Gemische mit gleichem Phenolgehalt verschiedene Dampfdrucke haben, und der Dampfdruck wird zunehmen, je nachdem der Acetongehalt grösser wird.

Anders ist es jedoch, wenn man die Gerade mehr in der Nähe des Punktes *Ph* anbringt. Bringen wir nämlich durch den Punkt, in welchem Kurve 127 auf Seite *Ph—Ac* endet, eine der Seite *W—Ac* parallele Gerade. Wie man sieht, wird diese Kurve 127 in zwei Punkte schneiden. Der eine Schnittpunkt giebt eine binäre, nur Phenol und Aceton enthaltende Flüssigkeit an; der andere eine ternäre Flüssigkeit. Beide haben gleichen Phenolgehalt; die eine enthält jedoch nur noch allein Aceton, die andere jedoch auch noch Wasser. Diese beiden Flüssigkeiten haben jedoch den gleichen Dampfdruck; die Zusammensetzungen der Dämpfe, welche sie aussenden können, sind natürlich verschieden. Denkt man sich in Fig. 3 in der Nähe der Kurve 127 noch andere Verdampfungskurven angebracht, so sieht man, dass die Gerade eine Kurve höheren Dampfdrucks berühren wird. Es folgt also:

„Wenn man in einer wässerigen Phenollösung das Wasser allmählich durch Aceton zersetzt, so dass der Phenolgehalt der Lösung nicht geändert wird, so wird der Dampfdruck erst zunehmen, danach ein Maximum erreichen und weiter wieder abnehmen."

Wie man aus der Figur sieht, hat man etwas Ähnliches für Lösungen, in welchen der Acetongehalt nicht geändert wird; jedoch nur allein, wenn der Acetongehalt sehr klein ist. Es wird nämlich, wenn man in einer wässerigen Acetonlösung, welche nur noch wenig Aceton enthält, Wasser durch Phenol zersetzt, so dass der Acetongehalt dadurch nicht geändert wird, erst der Dampfdruck zunehmen, danach ein Maximum erreichen und weiter wieder abnehmen. Dass dieses nicht mehr der Fall ist, wenn der Acetongehalt etwas grösser ist, ist aus der Figur ersichtlich.

Auf andere Ableitungen, welche ich auch experimentell bestätigt habe, komme ich später zurück.

II. Das Dreiphasensystem:

$L_1 + L_2 +$ Dampf bei konstanter Temperatur, nämlich 56·5°.

Bei der Betrachtung der Fig. 2 haben wir gesehen, dass die zwei Schichten c_1 und c_2 und der Dampf c bei 56·5° und einem Drucke von 300 mm miteinander im Gleichgewicht sein können. Wir haben also ein Dreiphasensystem, nämlich $L_1 + L_2 + D$. Wenn wir die Temperatur konstant halten, den Druck jedoch ändern, so werden die drei Phasen ebenfalls ihre Zusammensetzung ändern müssen. Aus Fig. 3 sieht man nämlich, dass bei Druckerniedrigung die beiden Schichten L_1 und L_2 ihre Zusammensetzung ändern werden in der Richtung nach Seite *W—Ph* des Dreiecks, und dass L_1 endlich in L_W und L_2 in L_{Ph} übergehen muss; dieses wird geschehen, wenn der Druck bis 126 mm er-

niedrigt ist, nämlich bei dem Druck des Systems $L_1 + L_2 + D$, wenn dieses allein aus Wasser und Phenol besteht.

Die zu jedem Drucke gehörenden zwei Schichten sind aus Fig. 3 leicht abzuleiten; die Zusammensetzung der zu diesen Schichten gehörenden Dämpfe müssen jedoch durch Analyse dieser festgestellt werden. Ich habe dieses dann auch versucht nach einer schon früher von mir besprochenen Methode[1]). Die Bestimmungen sind jedoch nicht genau; sie genügen jedoch, um ein Bild der Erscheinungen zu geben. In folgender Tabelle 3 sind diese Bestimmungen angegeben.

Tabelle 3.

Zusammensetzungen bei 56·5° der drei Phasen des Systems. $L_1 + L_2 + D$.

Druck in mm	L_1			L_2			D		
	°/₀ W	°/₀ Ac	°/₀ Ph	°/₀ W	°/₀ Ac	°/₀ Ph	°/₀ W	°/₀ Ac	°/₀ Ph
126	85·5	0	14·5	40·0	0	60·0	92·17	0	7·83
180	89·0	3·5	7·5	24·0	16·5	59·5	72·2	25·4	2·4
220	88·5	5·5	6·0	22·5	23·5	54·0	55·9	43·0	1·1
260	85·2	8·8	6·0	23·0	29·0	48·0	28·1	71·2	0·7
300	80·3	13·5	6·2	25·0	32·5	42·5	—	—	—
324	—	—	—	—	—	—	22·6	77·0	0·4
350	72·5	19·5	8·0	29·5	37·0	33·5	—	—	—
380	59·3	27·7	13·0	37·0	37·0	26·0	—	—	—
+ 386	Kritische Flüssigkeit			±48°/₀ W	±33°/₀ Ac	±19°/₀ Ph	—	—	—

Vergleichen wir erst den Phenolgehalt des Dampfes mit dem der beiden Schichten. Wie man sieht, ist dieser im Dampf immer kleiner als in den Schichten, mit welchen er im Gleichgewicht ist. Auch nimmt der Phenolgehalt des Dampfes schnell ab, wenn der Dampfdruck zunimmt. Bei einem Druck von 260 mm enthält der Dampf nur noch 0·7 °/₀ Phenol, obgleich die eine Schicht 48 °/₀ und die andere noch 6 °/₀ enthält.

Was den Acetongehalt anbetrifft, so sieht man, dass dieser im Dampf immer grösser ist als in den beiden Schichten. So enthält bei 260 mm Druck Schicht L_1 nur 8·8 °/₀, Schicht L_2 29 °/₀ Aceton; der Dampf jedoch schon 71·2 °/₀ Aceton.

Wenn wir das Dreiphasensystem in einem Dreieck darstellen, so erhalten wir natürlich drei Kurven; zwei dieser geben die Zusammensetzungen der flüssigen Schichten an, die dritte die Zusammensetzungen der Dämpfe. Man erhält also, wie ich sie früher genannt habe, die zwei Flüssigkeitskurven und die Dampfkurve des Dreiphasensystems: $L_1 + L_2 + D$.

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 460 (1900).

In Fig. 4 sind diese Kurven angegeben. $L_1\alpha$ und $L_2\alpha$ sind die beiden Flüssigkeitskurven, $D\beta$ ist die Dampfkurve; der Druck nimmt in der Richtung der Pfeilchen zu, nämlich von L_1 und L_2 nach α und von D nach β. Punkt D giebt die Zusammensetzung der Dampfphase an, welche mit den beiden Schichten L_1 und L_2 im Gleichgewicht sein kann; β ist die Zusammensetzung des Dampfes, welche mit der kritischen Flüssigkeit α im Gleichgewicht ist. Beide Punkte sind durch eine Gerade verbunden; einige andere Dämpfe sind ebenso verbunden mit den zwei Schichten, mit welchen sie im Gleichgewicht sein können.

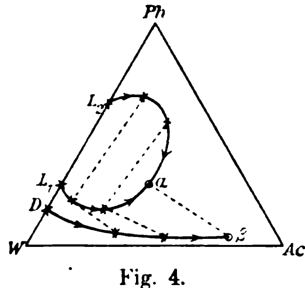


Fig. 4.

In einer früheren theoretischen Abhandlung[1]) habe ich abgeleitet: „Die Dampfphase, welche mit zwei flüssigen Schichten im Gleichgewicht ist, hat eine solche Zusammensetzung, dass sie durch einen Punkt angegeben wird an derjenigen Seite der Geraden, welche die zwei Schichten verbindet, in welchen der Binodalkurve entlang der Dampfdruck zunimmt.“

Dass dieses auch wirklich der Fall ist, sieht man aus Fig. 4 und ebenso aus Tabelle 3. Der Dampfdruck nimmt nämlich von der Seite ***W—Ph*** des Dreiecks aus in der Richtung des Faltenpunktes zu; die Dämpfe, im Gleichgewicht mit zwei Schichten, liegen denn auch an derjenigen Seite der Geraden, welche die zwei Schichten verbinden, wo der Faltenpunkt sich befindet.

Was weiter die theoretischen Betrachtungen über das Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$ anbetrifft, weise ich auf eine frühere Abhandlung[2]) zurück. In den vorigen Abhandlungen haben wir auch die verschiedenen Destillationskurven besprochen. In diesem Falle werden, wenn man bei 56·5° zwei Schichten destilliert, die zwei Schichten ihre Zusammensetzung ändern, die eine dem Zweige αL_1, die andere αL_2 entlang. Die Kurven αL_1 und αL_2 bilden also die Destillationskurven des Rückstandes; die Destillationskurve des Dampfes wird durch βD angegeben.

Nehmen wir z. B. die kritische Flüssigkeit α, und bringen wir diese auf 56·5°. Solange der Druck oberhalb 386 mm ist, wird sie flüssig sein. Erst wenn der Druck bis 386 mm herabgesetzt ist, wird sich Dampf bilden, und dieser hat die Zusammensetzung β. Wenn man

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 132 (1901). [2]) Diese Zeitschr. **37**, 129 (1901).

jedoch α einen Dampf β entzieht, so wird der Rückstand innerhalb des heterogenen Feldes kommen; es bilden sich also zwei Schichten, die eine auf dem Zweige αL_1 und die andere auf αL_2. Der Dampf, der jetzt ausgesandt wird, wird durch einen Punkt in der Nähe von β auf $D\beta$ angegeben. Während der Destillation wird der Rückstand also fortwährend verschoben in der Richtung der Seite *W—Ph*; die beiden Schichten in der Retorte verschieben ihre Zusammensetzung, die eine nach L_1, die andere nach L_2. Der in jedem Augenblicke überdestillierende Dampf wird durch einen Punkt der Dampfkurve $D\beta$ angegeben. Der Druck nimmt während der Destillation fortwährend ab; im Anfang war er 386 mm, er wird während der Destillation fortwährend kleiner. Ist der Druck z. B. bis 324 mm gesunken, so ist die Zusammensetzung des in diesem Augenblicke überdestillierenden Dampfes aus Tabelle 3 bekannt, fällt der Druck bis 260 mm, so kann man Tabelle 3 die Zusammensetzung der beiden Schichten und des Dampfes entnehmen u. s. w.

Für weitere Betrachtungen verweise ich auf meine vorigen theoretischen Abhandlungen.

III. Die Verdampfungskurven bei 50, 68 und 75°.

Nach den vorigen ausführlichen Betrachtungen über die Verdampfungs- und Kondensationskurven bei 56·5° wird eine kurze Betrachtung dieser Kurven bei 50, 68 und 75° wohl genügen. In den folgenden Tabellen sind die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten der Verdampfungskurven verschiedener Drucke angegeben. Sie sind auf ähnliche Weise abgeleitet, wie dieses für 56·5° geschehen ist.

Tabelle 4.

Die Verdampfungskurven verschiedener Drucke bei 50°.

°/₀ *W*	°/₀ *Ac*	°/₀ *Ph*
	Druck = 100 mm.	
99·8	0·8	0
41·4	3·6	56·0
27·9	5·1	67·0
22·5	6·5	71·0
18·4	8·6	73·0
12·0	12·0	76·0
7·8	15·8	76·4
4·3	20·7	75·0
0	27·4	72·6
	Druck = 120 mm.	
98·0	2·0	0
68·1	5·9	26·0
48·1	8·9	43·0
37·6	10·9	51·5
15·2	15·3	69·5
9·4	19·1	71·5
4·9	23·6	71·5
0	30·4	69·6
	Druck = 160 mm.	
95·6	4·4	0
82·4	7·2	10·4
64·3	11·9	23·8
52·4	15·2	32·4
39·6	18·4	42·0
22·1	22·3	55·6

% *W*	% *Ac*	% *Ph*
12·5	25·5	62·0
6·1	29·4	64·5
0	35·6	64·4
	Druck = 200 mm.	
92·8	7·2	0
90·2	7·8	2·0
72·6	13·4	14·0
60·5	17·5	22·0
46·5	21·7	31·8
26·9	27·1	46·0
15·2	30·8	54·0
7·1	34·4	58·5
0	40·4	59·6
	Druck = 260 mm.	
87·6	12·4	0
81·4	15·0	3·6
69·4	20·1	10·5
55·2	25·8	19·0
33·7	33·9	32·4
19·0	38·5	42·5
7·4	41·8	49·6
0	46·5	53·5
	Druck = 300 mm.	
83·6	16·4	0
60·0	28·0	12·0
37·5	37·7	24·8
21·3	43·1	35·6
9·6	46·4	44·0
0	51·0	49·0
	Druck = 350 mm.	
78·0	22·0	0
64·5	30·1	5·4
41·5	41·9	16·6
24·2	49·0	26·8
10·8	52·6	36·6
0	56·8	43·2
	Druck = 400 mm.	
71·6	28·4	0
67·7	31·6	0·7
45·2	45·6	9·2
27·1	54·9	18·0
12·2	59·3	28·5
0	62·6	37·4
	Druck = 500 mm.	
39·6	60·4	0
32·4	65·6	2·0
15·3	74·7	10·0
0	77·2	22·8

Tabelle 5.

Die Verdampfungskurven verschiedener Drucke bei 68°.

% *W*	% *Ac*	% *Ph*
	Druck = 300 mm.	
97·4	2·6	0
74·3	6·5	19·2
55·2	10·2	34·6
43·4	12·6	44·0
31·7	14·8	53·5
17·9	18·1	64·0
10·9	22·1	67·0
5·5	26·9	67·6
0	35·0	65·0
	Druck = 400 mm.	
94·0	6·0	0
88·0	7·6	4·4
70·6	13·0	16·4
58·3	16·9	24·8
44·9	20·9	34·2
25·7	25·9	48·4
14·5	29·5	56·0
6·9	33·6	59·5
0	41·5	58·5
	Druck = 500 mm.	
89·6	10·4	0
79·0	14·6	6·4
66·9	19·4	13·7
53·2	24·8	22·0
32·2	32·4	35·4
18·2	36·8	45·0
8·2	40·0	51·8
0	47·6	52·4

% W	% Ac	% Ph
	Druck = 550 mm.	
87·2	12·8	0
81·9	15·1	3·0
69·8	20·2	10·0
56·3	26·3	17·4
35·2	35·4	29·4
19·9	40·3	39·8
9·0	44·0	47·0
0	50·4	49·6
	Druck = 600 mm.	
84·7	15·3	0
84·1	15·5	0·4
73·6	21·4	5·0
59·9	27·9	12·2
37·7	37·9	24·4
21·5	43·5	35·0
9·8	47·4	42·8
0	53·6	46·4
	Druck = 700 mm.	
78·0	22·0	0
64·9	30·3	4·8
42·0	42·4	15·6
24·7	49·9	25·4
11·2	54·6	34·2
0	60·2	39·8
	Druck = 760 mm.	
72·4	27·6	0
66·8	31·2	2·0
44·6	45·0	10·4
26·5	53·9	19·6
12·1	58·7	29·2
0	65·2	34·8

Tabelle 6.

Die Verdampfungskurven verschiedener Drucke bei 75°.

% W	% Ac	% Ph
	Druck = 250 mm.	
15·8	0	84·2
8·5	8·7	82·8
6·2	12·6	81·2
3·9	18·7	77·4
0	28·2	71·8
	Druck = 280 mm.	
23·2	0	76·8
20·2	1·8	78·0
17·6	3·2	79·2
15·7	4·5	79·8
13·7	6·4	79·9
9·9	10·1	80·0
7·3	14·7	78·0
4·3	20·7	75·0
0	29·8	70·2
	Druck = 294 mm.	
99·6	0·4	0
92·8	0	7·2
27·2	2·2	72·6
21·0	3·8	75·2
18·3	5·3	76·4
15·7	7·3	77·0
10·8	10·8	78·4
7·7	15·5	76·8
4·5	21·5	74·0
0	30·6	69·4
	Druck = 400 mm.	
97·2	2·8	0
73·6	6·4	20·0
54·5	10·1	35·4
42·8	12·4	44·8
31·1	14·5	54·4
17·7	17·9	64·4
10·9	22·1	67·0
5·7	27·5	66·8
0	36·2	63·8
	Druck = 500 mm.	
94·8	5·2	0
85·7	7·5	6·8
68·0	12·6	19·4
55·4	16·0	28·6
42·8	20·0	37·2
24·0	24·2	51·8
13·7	27·9	58·4
6·8	32·8	60·4
0	41·2	58·8

% *W*	% *Ac*	% *Ph*	% *W*	% *Ac*	% *Ph*
Druck = 600 mm.			Druck = 760 mm.		
91·6	8·4	0	85·5	14·5	0
70·6	14·0	10·0	83·6	15·4	1·0
63·5	18·5	18·0	72·8	21·2	6·0
50·1	23·3	26·6	59·2	27·6	13·2
29·5	29·7	40·8	37·0	37·4	25·6
16·6	33·6	49·8	21·1	42·9	36·0
7·7	37·5	54·8	9·7	46·8	43·5
0	46·2	53·8	0	± 53·6	± 46·4
Druck = 700 mm.			Druck = 800 mm.		
88·0	12·0	0			
81·2	15·0	3·8	83·6	16·4	0
69·9	20·3	9·8	74·4	21·6	4·0
55·7	25·9	18·4	61·0	28·4	10·6
34·6	34·8	30·6	39·1	39·4	21·5
19·6	39·6	40·8	22·2	45·0	32·8
8·8	43·0	48·2	10·2	49·4	40·4
0	51·0	49·0	0	55·6	44·4

Mit Hilfe der Tabelle 4 kann man die Verdampfungskurven verschiedener Drucke bei 50° zeichnen. Die Zusammensetzungen der Lösungen der Binodalkurve sind meiner vorigen Arbeit (Diese Zeitschr. **33**, 83, 1900) zu entnehmen. Man erhält eine Zeichnung, welche Fig. 3 ähnlich ist. Bei Temperaturerniedrigung breitet sich das homogene Feld aus, die beiden Punkte L_W und L_{Ph} werden sich weiter voneinander entfernen, und die neue Binodalkurve wird ganz ausserhalb derjenigen der Fig. 3 liegen. Natürlich werden die Verdampfungskurven auch andere Lagen erhalten; der Typus bleibt jedoch dem der Fig. 3 ähnlich. Da die Temperatur niedriger als 56·5° ist, werden die Dampfdrucke der reinen Komponenten auch niedriger sein als in Fig. 3 angegeben; man wird jetzt haben $Ac = 605$ mm, $W = 92$ mm und *Ph* natürlich noch weniger als 10 mm. Die Zusammensetzungen der konjugierten Lösungen sind natürlich wieder zu finden. Wenn man nämlich mit Hilfe der Tabelle 4 die verschiedenen Verdampfungskurven zeichnet, so sieht man, dass einige dieser wieder einen geraden Teil haben, so dass man nur die Schnittpunkte dieser Geraden mit der Binodalkurve zu bestimmen hat. In Fig. 3, also bei 56·5°, hat die kritische Flüssigkeit α einen Dampfdruck von 386 mm; bei 50° liegt jedoch die Verdampfungskurve von 350 mm schon weit ausserhalb des heterogenen Feldes; diejenige, welche dem Dampfdruck von 300 mm angehört, liegt jedoch für einen kleinen Teil innerhalb desselben. Der Dampf-

druck der kritischen Flüssigkeit wird annähernd 305 mm sein, also niedriger als bei 56·5°.

Wenn wir die Temperatur oberhalb 56·5° erhöhen, so rücken die beiden Punkte L_W und L_{Ph} der Fig. 3 einander näher und fallen bei 68°, die kritische Temperatur des binären Systems Wasser — Phenol, zusammen. Die Binodalkurve berührt also die Seite *W*—*Ph* in einem Punkt, und man muss sie sich ganz innerhalb der Binodalkurve der Fig. 3 denken. Diese Kurve ist mit Hilfe der vorigen Bestimmungen (loc. cit.) zu zeichnen; die Lage der Verdampfungskurven folgt aus Tabelle 5. In der Binodalkurve treten jetzt zwei Faltenpunkte auf, nämlich einer auf Seite *W*—*Ph*, der andere innerhalb des Dreiecks.

Die Verdampfungskurve von 500 mm Druck liegt noch zum Teil innerhalb der Binodalkurve; diejenige von 600 mm Druck liegt jedoch ganz ausserhalb derselben; die, welche einem Druck von 550 mm angehört, liegt der Binodalkurve so nahe, dass sie diese entweder berührt oder in zwei Punkten schneidet, welche einander ganz nahe liegen. Der Dampfdruck der kritischen Flüssigkeit ist also ± 550 mm und höher als bei 56·5° und 50°. Es ist bei dieser Temperatur jedoch eine neue kritische Flüssigkeit vorhanden, nämlich in dem Punkt, in welchem die Binodalkurve die Seite *W*—*Ph* des Dreiecks berührt. Diese Flüssigkeit gehört dem binären System Wasser — Phenol an; ein annähernder Wert für den Dampfdruck dieser Lösung ist aus meinen früheren Bestimmungen in diesem System abzuleiten und giebt annähernd 220 mm.

Erhöht man die Temperatur noch weiter, so erhält die Binodalkurve eine Lage wie in Fig. 5 angegeben; die beiden Faltenpunkte geben jetzt ternäre Flüssigkeiten an. Die Binodalkurve ist mit Hilfe der folgenden Tabelle 7 zu zeichnen. Diese Tabelle ist abgeleitet mit Hilfe der Bestimmungen einer früheren Arbeit (Diese Zeitschr. **33**, 78, 1900).

Tabelle 7.

Zusammensetzungen der Flüssigkeiten der Binodalkurve bei 75°.

°/₀ *W*	71·6	80·5	85·7	83·8	79·8	76·0	64·1	54·3	43·6	29·3
°/₀ *Ac*	1·4	1·5	3·8	7·2	11·2	14·0	20·9	25·3	29·4	19·7
°/₀ *Ph*	27·0	18·0	10·5	9	9·0	10·0	15·0	20·4	27·0	51

°/₀ *W*	31·4	34·0	37·6	40·4	44·2	53·6
°/₀ *Ac*	14·6	11·0	6·9	5·6	3·8	2·4
°/₀ *Ph*	54·0	55·0	55·5	54·0	52·0	44·0

Wie man aus dieser Tabelle sieht, wird der Faltenpunkt β sich noch nicht weit von der Seite *W*—*Ph* entfernt haben; um Fig. 5 jedoch

übersichtlicher zu machen, habe ich die Binodalkurve etwas weiter von Seite *W—Ph* entfernt gezeichnet, als dieses nach Tabelle 7 der Fall sein würde.

Weiter habe ich mit Hilfe der Tabelle 6 einige der Verdampfungskurven gezeichnet; die Verdampfungskurve von 800 mm ist nur durch Extrapolation erhalten. Bei 56·5° ist der Dampfdruck des reinen Acetons 760 mm; bei 75° wird er wohl sehr hoch sein und ist in der Figur nicht angegeben. Der Dampfdruck des reinen Wassers ist bei dieser Temperatur 289 mm, derjenige des Phenols 12 mm. Es kann also, wenn man bei Atmosphärendruck arbeitet, nur ein Teil der ternären Gemische bei 75° verwirklicht werden. Dies sind nämlich alle ternären Gemische, welche an derjenigen Seite der Kurve 760 liegen, wo sich die Seite *W—Ph* des Dreiecks befindet. Hat man Flüssigkeiten, welche an der anderen Seite der Kurve 760 liegen, so werden diese sich trennen in Dampf (der Kondensationskurve) und Flüssigkeit (der Verdampfungskurve 760), oder sie werden ganz in Dampf übergehen.

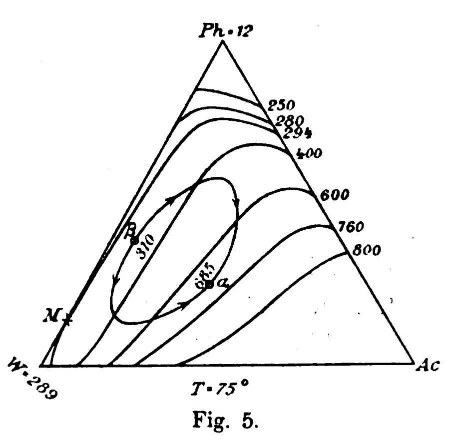


Fig. 5.

Wie aus Fig. 5 zu sehen ist, liegt die Binodalkurve ganz in dem Flüssigkeitsfeld von 760 mm. Man kann also bei Atmosphärendruck alle möglichen Zweischichtensysteme verwirklichen; zwei Schichten in Gleichgewicht mit Dampf sind jedoch nicht möglich; um dieses zu erhalten, muss der Druck erniedrigt werden; wie aus der Figur zu sehen, kann man die Zusammensetzung der zwei Schichten, welche miteinander und mit Dampf im Gleichgewicht kein können, und die dazu gehörenden Dampfdrucke wieder ableiten.

Kurve 294 berührt die Seite *W—Ph* in einem Punkt ***M***, welcher einen Phenolgehalt von 7·2% angiebt. Bei diesem Druck besteht das Flüssigkeitsfeld aus zwei Teilen, welche in ***M*** ineinander fliessen. Bei diesem Druck hat man ausser einer ganzen Reihe ternärer Lösungen auch drei binäre, welche mit Dampf im Gleichgewicht sein können; 1. eine nur Wasser und Aceton enthaltende, angegeben durch den Punkt, wo Kurve 294 auf Seite *W—Ac* endet, 2. eine, welche nur Phenol und Aceton enthält, und welche durch den Endpunkt der Kurve 294 auf Seite *Ph—Ac* angegeben wird, und 3. eine wässerige Phenol-

lösung, angegeben durch Punkt M. Diese letztere hat noch das besondere, dass der Dampf, mit welchem sie im Gleichgewicht sein kann, dieselbe Zusammensetzung hat wie die Flüssigkeit.

Bei noch niedrigeren Drucken, wie z. B. bei 280 und 250 mm, erhalten wir Kurven wie in der Figur angegeben, und welche dem Punkt Ph immer näher rücken, wenn der Druck kleiner wird.

Der Dampfdruck der kritischen Flüssigkeit α muss, wie aus der Figur zu sehen, zwischen 600 und 760 mm liegen; aus einer anderen Figur folgt, dass er $\pm$ 685 mm sein wird; ebenso fand ich annähernd für die kritische Flüssigkeit β einen Dampfdruck von $\pm$ 310 mm.

Wenn man also der Binodalkurve entlang von β nach α geht, so nimmt der Dampfdruck von 310 mm — 685 mm zu. Es sind diese beiden Drucke die beiden Grenzdrucke, zwischen welchen zwei flüssige Schichten mit Dampf im Gleichgewicht sein können. Wir unterscheiden nämlich drei Fälle:

1. Drucke kleiner als 310 mm.

Die Binodalkurve liegt ausserhalb des Flüssigkeitsfeldes; zwei Schichten miteinander im Gleichgewicht sind also nicht möglich. Wenn man die drei Komponenten in solchem Mengenverhältnis zu einander bringt, dass der Komplex innerhalb der Binodalkurve liegt, so werden sich jedoch nicht zwei Schichten bilden, sondern nur eine Schicht und Dampf oder allein Dampf.

2. Drucke grösser als 685 mm.

Die Binodalkurve liegt ganz innerhalb des Flüssigkeitsfeldes. Es sind also alle möglichen Zweischichtensysteme der Binodalkurve zu verwirklichen. Wenn man die drei Komponenten in solchen Mengenverhältnissen zu einander bringt, dass der Komplex innerhalb der Binodalkurve liegt, so werden sich zwei Schichten bilden. Zwei Schichten mit Dampf im Gleichgewicht können jedoch nicht auftreten.

3. Drucke zwischen 310 mm und 685 mm.

Ein Teil der Binodalkurve liegt im Flüssigkeitsfeld. Zwei Schichten im Gleichgewicht mit Dampf sind möglich. Bei jedem bestimmten Drucke haben diese Schichten eine bestimmte Zusammensetzung und ebenso der Dampf. Was die Zweischichtensysteme $L_1 + L_2$ anbetrifft, diese sind nur in so weit zu erhalten, als die Binodalkurve innerhalb des Flüssigkeitsfeldes liegt.

Wie man sieht, kann man die Dampfdrucke der zwei kritischen Flüssigkeiten als Grenzdrucke betrachten, da das Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$ nur zwischen diesen beiden Grenzen bestehen kann.



IV. Die Faltenpunktskurve.

In Fig. 5 treten die zwei Faltenpunkte α und β auf; bei 75° ist der Dampfdruck der einen kritischen Flüssigkeit 685 mm der Dampfdruck der anderen 310 mm.

Ändert man die Temperatur, so werden die beiden Punkte α und β ihre Lage ändern; man kann also die Zusammensetzung und den Dampfdruck einer kritischen Flüssigkeit und auch die Zusammensetzung des Dampfes als Funktionen der Temperatur betrachten. Wenn man die Temperatur ändert, so werden die beiden Punkte α und β der Fig. 5 eine Kurve bilden: die Faltenpunktskurve oder die Kurve der kritischen Flüssigkeiten. (Eine nähere Betrachtung dieser Kurve werde ich in der Fortsetzung der theoretischen Abhandlungen über „Dampfdrucke ternärer Gemische" geben.) Bei Temperaturerhöhung nähern die beiden Faltenpunkte α und β einander und fallen bei $\pm$92° zusammen in einem „Doppelfaltenpunkt".

Wenn wir eine Flüssigkeit wie α oder β eine kritische Flüssigkeit erster Ordnung nennen, so werden wir die, welche durch das Identischwerden zweier Flüssigkeiten erster Ordnung entsteht, eine kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung nennen können.

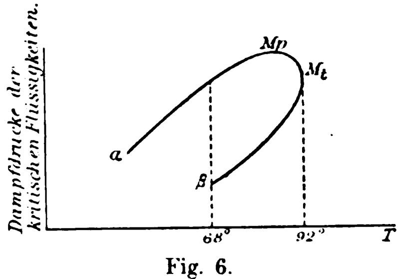


Fig. 6.

In Fig. 6 habe ich den Dampfdruck der kritischen Flüssigkeiten erster Ordnung als Funktion der Temperatur ausgesetzt; die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten und der Dämpfe sind nicht angegeben. Wie im vorigen gesehen, kann man die Dampfdrucke der kritischen Flüssigkeiten annähernd ableiten; in folgender Tabelle 8 sind diese Dampfdrucke angegeben.

Tabelle 8.

Dampfdrucke der kritischen Flüssigkeiten.

Temp.	50°	56·5°	68°	75°
Druck	305	386	550	685
„	—	—	220	310

Die Dampfdruckkurve der Fig. 6 besteht aus zwei Teilen; der eine Teil, welcher von β aus nach höheren Temperaturen geht, fängt bei 68° an und endet in M_t bei + 92°. Dieser Zweig giebt die Dampfdrucke der kritischen Flüssigkeiten an, welche mit Punkt β der Fig. 5 über-

einstimmen. Bei 68° tritt nämlich erst diese kritische Flüssigkeit auf, unterhalb dieser besteht sie nicht mehr. Der andere Zweig $\alpha M_P M_t$ giebt die Dampfdrucke der kritischen Flüssigkeiten an, welche wir mit α bezeichnet haben (Fig. 5), und welche auch noch unterhalb 68° bestehen (Fig. 3).

Die beiden Zweige gehen in M_t ineinander über, so dass M_t einem Maximum der Temperatur entspricht; M_P giebt das Maximum des Druckes an. Man sollte vielleicht denken, dass M_t die kritische Flüssigkeit zweiter Ordnung angiebt; dieses ist jedoch, wie aus theoretischen Betrachtungen folgt, nicht der Fall. Ich komme hierauf in einer theoretischen Abhandlung zurück.

V. Die Darstellung im Raume.

Wir haben bis jetzt nur noch immer die Darstellung in einer Ebene betrachtet; man sieht jedoch leicht, dass man auf solche Weise nicht die Abhängigkeit aller Variablen angeben kann.

Denken wir uns die Zusammensetzung einer ternären Flüssigkeit durch x und y gegeben; der Dampfdruck der Flüssigkeit ist also eine Funktion von x an y. Da der Dampfdruck (P) auch von der Temperatur abhängt, so hat man:

$$P = F(x \, . \, y \, T),$$

also vier Variabelen. Halten wir jedoch die Temperatur konstant, so hat man: $P = F(x \, . \, y)$. Hält man also die Temperatur konstant, so kann man den Druck als Funktion der Zusammensetzung betrachten. Nehmen wir die Temperatur 56·5°, und betrachten wir Fig. 3. Senkrecht auf der Ebene dieser Figur errichten wir Perpendikel, deren Länge den Dampfdruck der Flüssigkeiten angiebt, z. B. für jeden mm Quecksilberdruck eine Länge von 1 mm.

In den drei Eckpunkten W, Ac und Ph muss man also Perpendikel errichten, welche 125, 760 und 10 mm Länge haben. In jedem Punkte der Verdampfungskurve 650 errichten wir einen Perpendikel von 650 mm Länge; auf ähnliche Weise verfahren wir mit allen Punkten des Dreiecks, so dass wir eine Fläche erhalten, welche wir die „Druckfläche nennen können. Diese Druckfläche besteht aus zwei Teilen, welche voneinander getrennt sind durch die Kurve, welche man im Raume erhält, wenn man in jedem Punkte der Binodalkurve einen Perpendikel errichtet, dessen Länge die Dampfdrucke der Flüssigkeiten dieser angiebt. Nennen wir diese Kurve im Raume auch nur Binodalkurve. Die Druckfläche wird durch die Binodalkurve in zwei Teile



geteilt, und man sieht leicht, dass der Teil innerhalb der Binodalkurve eine Regelfläche bilden wird, deren Erzeugende alle ein horizontale Lage haben. Denken wir uns oberhalb Fig. 3 diese Druckfläche angebracht. Bringen wir eine horizontale Ebene an auf einer Höhe von z. B. 500 mm; diese Ebene wird die Druckfläche noch in einer horizontalen Kurve schneiden. Die Schnittkurve giebt natürlich alle Flüssigkeiten an, welche einen Dampfdruck von 500 mm haben; es wird Kurve 500 also die Projektion dieser Schnittkurve sein. Bringt man eine horizotale Ebene an auf einer Höhe von 300 mm, so wird die Schnittkurve dieser mit der Druckfläche eine Kurve sein, welche Projektion durch Kurve $a_1c_1c_2b_1$ angegeben wird. Es werden jetzt also die beiden Teile der Druckfläche geschnitten. Die Schnittkurve ausserhalb der Binodalkurve hat a_1c_1 und c_2b_1 zur Projektion; der Teil innerhalb der Binodalkurve, also die Regelfläche, wird nach der Erzeugenden geschnitten, welche Projektion die Gerade c_1c_2 ist.

Man kann auch noch die Dampfdrucke der verschiedenen Dämpfe angeben und erhält dann wieder eine Fläche, welche man zur Unterscheidung der vorigen die Druckfläche der Dämpfe nennen kann. Es fallen natürlich diese beiden Flächen nicht miteinander zusammen. Bringt man eine horizontale Ebene an auf einer Höhe von 300 mm, so erhält man zwei Schnittkurven; die eine mit der Druckfläche der Flüssigkeiten, die andere mit der Druckfläche der Dämpfe. Die Projektionen dieser beiden Kurven müssen eine Lage haben wie in Fig. 2 angegeben. Die Projektion der Schnittkurve auf der Druckfläche der Flüssigkeiten bildet die Verdampfungskurve $a_1c_1c_2b_1$; die Projektion der Schnittkurve auf der Druckfläche der Dämpfe bildet die Kondensationskurve acb. Es folgt also, dass beide Druckflächen im allgemeinen nicht zusammenfallen. Bedenkt man, dass in c (Fig. 2) die beiden Zweige ac und bc diskontinuierlich ineinander übergehen, so kann man sich eine Vorstellung von der Form der Druckfläche der Dämpfe machen.

Obgleich die beiden Flächen im allgemeinen verschieden sind, so werden sie doch in einigen Punkten zusammenfallen. Dieses wird nämlich der Fall sein, wenn Flüssigkeit und Dampf von der gleichen Zusammensetzung miteinander im Gleichgewicht sind, so dass sie den gleichen Dampfdruck haben. Für Fig. 3 wird dieses in vier Punkten der Fall sein, nämlich in den drei Eckpunkten des Dreiecks und im Punkte M. Betrachten wir z. B. den Punkt Ac. Wenn die Flüssigkeit aus reinem Aceton besteht, so wird dieses natürlich auch der Fall sein mit dem Dampfe; es müssen also die beiden Druckflächen in einem Punkte zusammenkommen, dessen Projektion Ac ist. Dasselbe gilt auch

für die Punkte *W* und *Ph*. Die binäre Flüssigkeit *M* giebt eine Flüssigkeit an, welche mit Dampf der gleichen Zusammensetzung im Gleichgewicht sein kann; der Dampfdruck ist in diesem Punkte nämlich ein Maximum. Es werden also die beiden Flächen einander in einem Punkte oberhalb *M* auf einer Höhe von 127 mm berühren. Ausserhalb dieser vier Punkte werden die beiden Flächen keine anderen Punkte mehr gemeinsam haben.

Es ist leicht einzusehen, dass bei einer Temperaturänderung beide Druckflächen ihre Lage ändern werden. Bei Temperaturerhöhung werden beide in die Höhe rücken, und; wie man aus Fig. 5 sieht, wird die Form der Druckfläche der Flüssigkeiten bei 75° auch eine andere sein wie bei 56·5°. Die Regelfläche breitet sich nämlich nicht mehr bis in die Grenzebene *W—Ph* aus, wie dieses bei 56·5° der Fall ist.

(Wird fortgesetzt.)

Leiden, Anorg. Chemisches Laboratorium.

Über Spektrallampen. IV.[1]

Von

Ernst Beckmann.

(Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

Vorrichtung zum Reinigen der Flammengase.

Soll eine Spektrallampe eine rein gefärbte Flamme liefern, so ist es notwendig, aus der zur Verbrennung dienenden umgebenden Luft fremde färbende Stoffe fernzuhalten. Brennen verschieden gefärbte Flammen oder solche von verschiedener Intensität in demselben Raume, so werden sie sich leicht gegenseitig beeinflussen.

Am besten beseitigt man solche Störungen durch Einleiten der Verbrennungsgase einer jeden Lampe in eine besondere Abzugsvorrichtung. Da aber die äusseren Umstände dies vielfach nicht zulassen, wurde versucht, die Verbrennungsgase vor dem Austritt in den Arbeitsraum von Substanzpartikelchen zu befreien. Einfaches Durchführen durch Waschflaschen genügt durchaus nicht. Jedem, welcher aus Kaliumchlorat Sauerstoff, aus Ammoniumnitrat Stickoxydul oder überhaupt aus fester Substanz Gase entwickelt hat, ist bekannt, dass dieselben auch nach dem Hindurchführen durch Wasser trübe sind und erst nach längerem Stehen über Wasser infolge Auflösens der mitgerissenen festen Substanz sich klären. Auch Einsaugen der Gase einer Spektrallampe in eine Wasserstrahlpumpe genügte nicht, um die Partikelchen im abfliessenden Wasser zu lösen. Die aus der Strahlpumpe austretende Luft brachte davon grosse Mengen in den Arbeitsraum. Schliesslich wurde in Watte, welche bekanntlich auch dazu dient, Mikroben aus der Luft abzufiltrieren, ein Mittel gefunden, welches im stande ist, die suspendierten Partikelchen aus einem hindurchgeleiteten Gasstrom vollständig zurückzuhalten. Sie entfaltet diese Wirkung aber nur, wenn sie in entfettetem Zustande verwendet wird (Verbandwatte)

[1] Schluss. — I. Mitteilung: diese Zeitschrift **34**, 593 (1900); II. Mitteilung: daselbst **35**, 443 (1900); III. Mitteilung: daselbst **35**, 652 (1900).



und nicht ganz trocken ist. Aus dieser Beobachtung hat sich der in Fig. 21 abgebildete Apparat ergeben.

Die von einer elektrolytischen, mit Zündflamme versehenen Natriumlampe aufsteigenden Flammengase werden durch die über dem Rohr *D* angebrachte Regendouche *C* angesaugt und nehmen ihren Weg durch *A*, *B*, *D*, *E*, *F* nach *G*. In *G* erfolgt die völlige Trennung von Gas

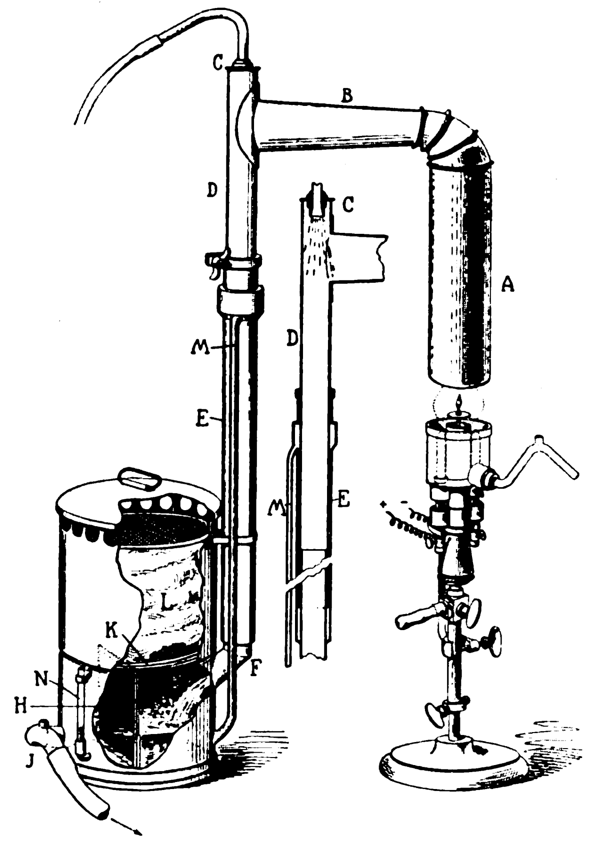


Fig. 21. Vorrichtung zum Reinigen der Flammengase.
1/5 der wirklichen Grösse.

und Wasser dadurch, dass die Flüssigkeit das Drahtnetz *H* passieren muss und sodann aus dem Abflussrohr *J* abfliesst, während der Gasstrom seinen Weg nach oben durch einen doppelten Siebboden *K* und die darüber liegende Watteschicht *L* nimmt, um sodann in die Atmosphäre zu entweichen.

Da erst durch das Passieren der Watteschicht der Salzgehalt völlig zurückgehalten wird, war es nötig, durch das Sieb *H* zu vermeiden, dass

durch das Abflussrohr *J* Gas mit abgeführt wird. Weiterhin musste das Rohr *DE* mit einem durch die Regendouche selbstthätig sich füllenden Wasserverschluss versehen werden (im Längsschnitt besonders gezeichnet). Um ein Überfliessen desselben durch den Wasserdruck nach aussen unmöglich zu machen, ist das Überlaufrohr *M* angebracht worden. Das Rohr *D* ist im Wasserverschluss verschiebbar, wodurch der Schornstein *A* hoch und niedrig gestellt werden kann.

Zum Gebrauch wird die Watteschicht *L* in den Filtrierkessel mässig dicht eingedrückt, sodann setzt man die Wasserdouche in Thätigkeit. Nach einigen Minuten ist die Watte genügend durchfeuchtet, um filtrierkräftig zu sein. Zunächst entzündet man das Gas der Spektrallampe, am besten von der Zündflamme aus, und beginnt nun erst das Färben der Flamme auf elektrolytischem oder beliebigem anderen Wege. Natürlich hat man sich wie bei jedem Gasofen zu hüten, dass unverbranntes Leuchtgas mit Luft vermischt angesogen und dann entzündet wird, was zu Explosionen führen müsste.

Eine direkte Berührung der Watte mit Flüssigkeit ist natürlich zu vermeiden; denn dadurch müsste sie undurchlässig werden. Ein Ansteigen des Druckes, welcher durch das Wasserstandsrohr *N* angezeigt wird, würde darauf deuten, dass die untere Watteschicht zu erneuern ist. Aus dem Rohr *J* fliesst bei normalem Verlauf klares, gasfreies Wasser ab.

Von der Wirksamkeit der Vorrichtung kann man sich sehr leicht überzeugen. Eine über die Watte gehaltene Bunsenflamme bleibt durchaus ungefärbt, auch wenn die Verbrennungsgase einer Natriumflamme in den Filtrierkessel abgeführt werden. Wenn irgend möglich, wird man die Verbrennungsgase nicht gern, wie es mit diesem Apparat geschieht, in das Zimmer zurückführen; eine direkte Ableitung derselben in eine Abzugsvorrichtung ist immer vorzuziehen.

Versuche mit Sprühvorrichtungen.

Die Schwierigkeit, aus den Verbrennungsgasen einer Spektrallampe die Salzpartikelchen abzutrennen, haben dazu geführt, den früher bereits verwendeten Refraichisseuren als Zerstäubungsmittel erneute Aufmerksamkeit zuzuwenden. Eine Verlegung des Zerstäubers in grössere Entfernung von der Flamme hatte ja den unleugbaren Vorzug, dass dadurch einer störenden Erwärmung der Flüssigkeit von der Flamme her am wirksamsten vorgebeugt wird. Die früheren Versuche mit Refraichisseuren hatten hauptsächlich deshalb nicht befriedigt, weil bei deren gewöhnlicher Herstellung aus Glas kleine Zufälligkeiten, die der Glas-

30*

bläser nicht sicher beherrscht, sehr oft unbrauchbare Vorrichtungen ergaben. Zudem versagte der Apparat sehr häufig durch Verstopfen der kapillaren Sprühöffnungen. Alle diese Schwierigkeiten wurden durch die obigen Zerstäubungsverfahren mit Druckluft oder Elektrolyse beseitigt.

Bei vergleichenden Versuchen zeigte es sich bald, dass mit Refraichisseuren die Zerstäubung nicht so nahe an der Flamme stattzufinden braucht, als bei dem obigen Zerstäubungsverfahren. Ein geeigneter Refraichisseur war aber erst noch ausfindig zu machen.

Zuerst hat Morton[1]) eine Sprühvorrichtung verwendet, über deren Einrichtung sich aber aus der Abhandlung nichts ersehen lässt. Meine Versuche schlossen sich an den von Gouy[2]), Ebert[3]), Arrhenius[4]) und Pringsheim[5]) benutzten Refraichisseur an. Derselbe ist in Fig. 22 abgebildet und besteht aus einem Flüssigkeitsrohr E, welches vorn zu einer Spitze ausgezogen ist, und einem Luftrohr AB, durch welches ein Gasstrom rings um die Öffnung von E so vorbei geblasen wird, dass die Zerstäubung der Flüssigkeit erfolgt. Die gegenseitige Stellung der Flüssigkeits-, bezw. Luftausströmungsspitze und die Dimensionen derselben müssen ganz bestimmte sein, um eine gute Zerstäubung zu erzielen.

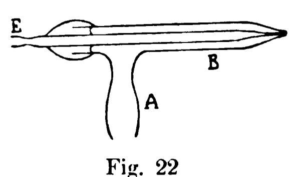


Fig. 22
Zerstäuber aus Glas nach *Ebert, Arrhenius, Pringsheim.*

Bei den aus Glas gefertigten Apparaten hing das Funktionieren sehr von Zufälligkeiten in der Stellung und den Dimensionen der Ausströmungsspitzen ab. Nachträgliches Ändern an den Ausströmungsspitzen seitens der Praktikanten führte aber gewöhnlich ein Abbrechen derselben herbei. Den Unzuträglichkeiten glaubte ich durch Anfertigung aus Ebonit begegnen zu können, da Zerstäuber aus Ebonit gleichmässiger herzustellen sind und sich in der Praxis für medizinische und kosmetische Zwecke bereits eingebürgert haben. Leider konnten diese käuflichen Vorrichtungen nicht ohne weiteres übernommen werden. Bei diesen wird nämlich der Luftstrom einmal verwendet, um in dem mittleren Rohr Flüssigkeit in die Höhe zu treiben, sodann um das äussere Rohr mit Zerstäubungsluft zu versehen. Der Druck auf der Flüssigkeit ist aber einer Zurückführung der gröberen Flüssigkeitsteilchen im Wege. Ebenso wie Gouy, Ebert, Arrhenius und Pringsheim habe ich mich darauf

[1]) Chemical News **17**, 231 (1868).
[2]) Ann. Chim. Phys. (5) **18**, 5 (1879).
[3]) Wied. Ann. **32**, 337 (1887).
[4]) Wied. Ann. **42**, 18 (1891)
[5]) Wied. Ann. **45**, 426 (1892).

beschränkt, durch die äussere Luft die Flüssigkeit ansaugen zu lassen und zu zerstäuben; es wurde aber darauf gesehen, das Flüssigkeitsniveau möglichst nahe an die Sprühöffnung zu verlegen. Auf diese Weise entstanden die in Fig. 23 abgebildeten Zerstäuber. Das Flüssigkeitsrohr *k* in *r*, wird von der Seite gespeist und mündet in der Mitte, kurz unterhalb der Öffnung einer aufgeschraubten Kappe; der Luftkanal liegt seitlich und führt in den durch die Kappe gebildeten Hohlraum, von wo aus die Luft, rings an der Öffnung des Flüssigkeitskanals vorbei, nach aussen geführt wird. In Fig. 23 A gelangt die Zerstäubungsflüssigkeit zunächst in die Kugel *P*, die mit einem Niveaugefäss *N* in Verbindung steht; dadurch soll ermöglicht werden, das Flüssigkeitsniveau immer in der

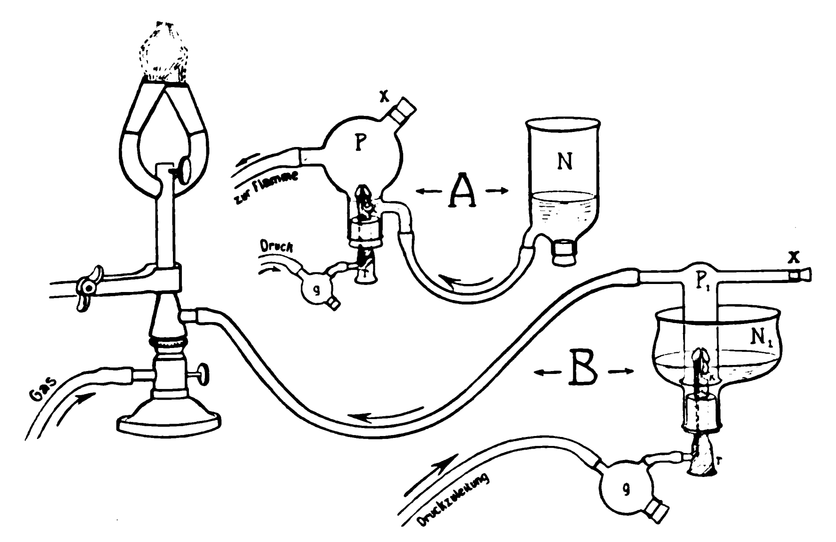


Fig. 23. Sprühvorrichtungen aus Ebonit.
1/6 der wirklichen Grösse.

Höhe der Sprühöffnung zu halten und dadurch ein Ansaugen von Flüssigkeit zu ersparen. Ein oberer Tubus macht das Innere von *P* von aussen zugänglich, während ein seitlicher Tubus nur die feineren Partikelchen zur Flamme führt. Die dem Zerstäuber vorgeschaltete kleine Kugel *g* soll ausschliessen, dass Flüssigkeit in die Druckleitung gelangt. In dem Apparat, Fig. 23 B, ist das Niveaurohr *N* weggelassen und dafür die weite Schale N_1 genommen, die ein lange gleichbleibendes Niveau sichert. Der Sprühnebel gelangt hier znunächst in das Rohr P_1, das jederzeit leicht entfernt werden kann und ein freieres Aussprühen gestattet.

Bei den engen Öffnungen und Kanälen dieser Zerstäuber reicht

gewöhnlich die zur Zerstäubung benutzte Luft nicht aus, um die Flamme zu entleuchten. Um dieses zu erreichen, wird dem Brenner Luft von unten in der üblichen Weise zugeführt oder besser, um diese Luft auch noch mit dem Sprühnebel in Berührung zu bringen, durch teilweise oder gänzliche Öffnung des freien Tubus x am Sprühgefäss.

Diese Sprühvorrichtungen haben bei zahlreichen Versuchen Verwendung gefunden und wegen ihrer Kleinheit und Handlichkeit sich auch bis zu einem gewissen Grade bewährt. Von den Launen, welche den früheren Experimentatoren mit Zerstäubern viel zu schaffen machten, sind die vorstehenden auch nicht ganz frei. Insbesondere die Enge der Öffnungen zwischen dem Flüssigkeits- und Luftrohr machen den Apparat sehr empfindlich und von Zufälligkeiten in unerwünschtem Masse abhängig [1]).

Einfachste Spektrallampe für das chemische Praktikum.

Weit besser als die vorstehenden Refraichisseure haben sich die Zerstäuber bewährt, welche gewöhnlich bei Inhalationsapparaten Verwendung finden. Hier wird aus einem horizontalen Rohr Wasserdampf über das vertikal stehende Flüssigkeitsrohr geführt.

Bereits Lockyer [2]) benutzte einen solchen Inhalationsapparat, um mit Wasserdampf Salzlösungen in eine Flamme zu versprühen. Das seitliche Hineinblasen von Wasserdampf musste natürlich die Flamme abkühlen, sowie deformieren und konnte eine gleichmässige Färbung nicht hervorbringen. Was mich aber für diesen Winkelzerstäuber besonders einnahm, war die Leichtigkeit der Herstellung und Beurteilung, sowie die Möglichkeit, auch mit weiten Röhren bei verhältnismässig schwachem Druck eine gute Zerstäubung zu erzielen.

Wie die folgende Fig. 24 vergrössert zeigt, ist der innere Durchmesser des horizontalen Rohres etwas grösser zu wählen, 1·3—2 mm, als derjenige des vertikalen Rohres, 1—1·5 mm, und das Flüssigkeitsrohr so hoch zu stellen, dass es die Öffnung des Luftrohres zur Hälfte verdeckt. Nimmt man die Öffnungen so gross, dass eine Störung durch Verstopfen etc. ausgeschlossen und jederzeit ein gleichmässiges Funktionieren gesichert ist, wird gewöhnlich der Luftstrom so stark sein, dass er die Bunsenflamme entleuchtet. Bisweilen möchte man aber zum Zerstäuben weniger Luft gebrauchen, und es ist daher zweckmässig, die zur Zerstäubung

[1]) Ein jüngst von Stscheglayew (diese Zeitschr. **39**, 111. 1901) vorgeschlagener Zerstäuber entspricht den Bedürfnissen des chemischen Laboratoriums auch nicht.

[2]) Studien zur Spektralanalyse. S. 58. Leipzig 1879.

verwendete Luftmenge von der zum Entleuchten der Flamme benutzten unabhängig zu machen.

Einrichtung des Zerstäubers. Die Versuche haben zu der einfachen Vorrichtung aus Glas geführt, welche in Fig. 25 abgebildet ist. Der Winkelzerstäuber ist in das cylindrische Gefäss *A* eingeschlossen, die Luftzuführungsröhre *b* verjüngt sich zum horizontalen

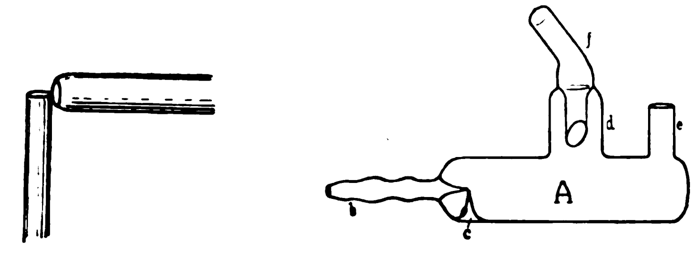


Fig. 24. Winkelzerstäuber. Fig. 25. Sprühvorrichtung mit Winkelzerstäuber. 1/3 der wirklichen Grösse.

Luftrohr, während das vertikale Flüssigkeitsrohr *c* mit dem Boden des Gefässes verschmolzen und durch eine seitliche Öffnung für die Flüssigkeit zugänglich ist. Der Sprühnebel kann sich in dem cylindrischen Teil des Rohres *A* frei ausbreiten und gelangt erst nach Absetzen der gröbsten Flüssigkeitspartikeln zu den seitlichen Tuben *d* und *e*. Bei Verschluss von *e* (mit Gummischlauch und Quetschhahn, Fig. 26) nimmt er den Weg durch den Tropfenfänger *f* und weiterhin zum Brenner.

Stärkeres Anblasen des Zerstäubers wird mehr als hinreichen, den Brenner zu entleuchten, und die Flamme in ein mehr oder weniger kräftiges Gebläse verwandeln. Man kann aber die Menge der zum Brenner gelangenden Luft leicht reduzieren durch teilweises Öffnen des Tubus *e* vermittelst Quetschhahnes. Die Dimensionen der Vorrichtung sind so gewählt, wie es für die Handhabung am bequemsten ist; die sämtlichen Tuben sind der Weite des gewöhnlichen Gasschlauches angepasst. Eine Verkleinerung der Dimensionen, die möglich wäre, hat sich als nicht bequem erwiesen. Man sieht ohne weiteres, dass bei geringer Senkung des Gefässes *A* an der Seite von *b* bereits einige Tropfen Flüssigkeit genügen, um die Zerstäubung einzuleiten, und da wenig Salzlösung durch *f* wirklich abgeführt wird, weil das meiste zurückfliesst, ist der Verbrauch ein minimaler. Die Konzentration und Zusammensetzung der Lösung sind an keine besonderen Normen gebunden. Das Einfüllen der Flüssigkeit geschieht durch den Tubus *e*, eventuell vermittelst Pipette, die Entfernung ebenfalls in gleicher Weise leicht nach entsprechender Neigung des Gefässes *A*. Einfaches Ausspülen mit Wasser bereitet den Apparat für einen neuen Versuch vor.

Brenner. Als Brenner wird ein solcher aus Metall verwendet. Dies mag überraschen, weil man glauben könnte, dass der Salzstaub sehr bald zu einer nicht bequem zu beseitigenden Verunreinigung des Brenners führen müsse. In der That haben frühere Beobachter aus diesem Grunde Brennerröhren aus Glas verwendet.

Der Versuch hat aber gezeigt, dass eine durch Salzstaub gefärbte Flamme alsbald wieder nichtleuchtend brennt, wenn der Zerstäuber ausser Thätigkeit gesetzt wird. Ohne Reinigung des Brenners können nacheinander die verschiedensten Zerstäubungen und Flammenfärbungen vorgenommen werden.

Wie die Figg. 26 und 27 zeigen, hat der benutzte Bunsenbrenner seitliche Luftzuführung im unteren Teil des Brennerrohres und eine Zündflamme.

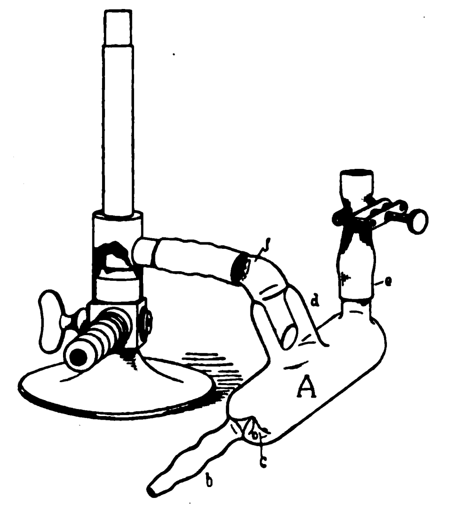


Fig. 26.
Laboratoriumsspektrallampe mit Sprühvorrichtung.
$^1/_3$ der wirklichen Grösse.

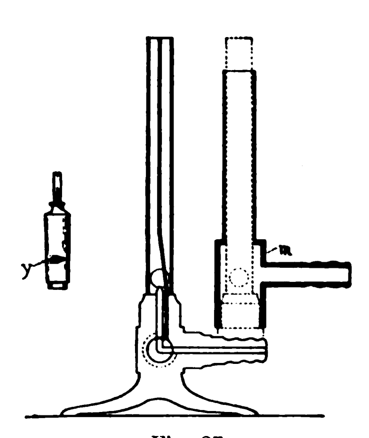


Fig. 27.
Brenner mit Zündflamme und Sprühmantel.
$^1/_3$ der wirklichen Grösse.

Gewöhnlich wird beim Bunsenbrenner zur Speisung der Zündflamme Gas vor dem Passieren des Hahnes entnommen, was zur Folge hat, dass dieselbe auch nach dem Öffnen des Gashahnes, weil das ihr entströmende Gas mit Luft nicht gemischt ist, leuchtend weiter brennt. Dadurch wird natürlich die Beobachtung des Spektrums der Flamme ungünstig beeinflusst. Aus diesem Grunde ist das Röhrchen der Zündflamme bis auf eine Einfeilung (*y*, Fig. 27) des Gashahnes geführt. In dem Augenblick, in welchem derselbe voll geöffnet wird, verlischt die

Zündflamme, bei der geringsten Rückwärtsdrehung entzündet sie sich wieder. Der aus Messing gefertigte Sprühmantel *m*, Fig. 27, welcher für die Zuführung des Flüssigkeitsstaubes zu den unteren Öffnungen des Brenners über diesen gemäss der Zeichnung geschoben wird, braucht nur locker aufgepasst zu sein.

Verwendung für verschiedene Flammen. Fig. 26 zeigt den Apparat in seiner gewöhnlichen Zusammenstellung, wie er benutzt wird bei Zerstäubung mit Luft unter Anwendung von Leuchtgas als Brennmaterial. Statt der Luft kann natürlich auch jedes andere Gas (Stickstoff, Sauerstoff) verwendet werden. Ist das Zerstäubungsgas selbst brennbar, wie z. B. Wasserstoff, so kann man von einem besonderen Brenngas absehen und das zur Zerstäubung verwendete Gas ohne weiteres aus dem Brenner herausbrennen lassen[1]). Bei gewöhnlicher Zerstäubung mit Luft oder Sauerstoff statt des Leuchtgases Wasserstoff zu verwenden, um höhere Flammentemperaturen zu erzeugen, ist nur unter gewissen Vorsichtsmassregeln statthaft, da entstehende Knallgasgemische natürlich sofort zu einem Zurückschlagen der Flamme führen müssen. Sehr leicht und sicher werden stets Flammen von hoher Temperatur, Knallgasflammen, in der früher[2]) angegebenen Weise gefärbt, dass der Flüssigkeitsstaub mit Luft oder Sauerstoff in die Umgebung der Wasserstoffflamme geleitet wird. Eine kleine derartige Flamme wird ohne weiteres erhalten, indem man Wasserstoff aus der Zündflamme brennen lässt und durch Zerstäubung in gewöhnlicher Weise mit Luft oder Sauerstoff Flüssigkeitsstaub von aussen zuführt.

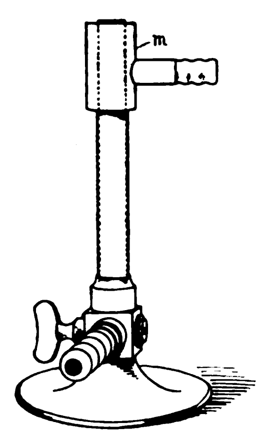
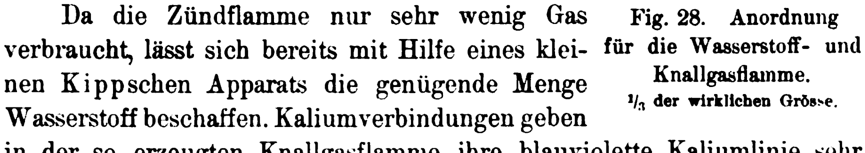


Fig. 28. Anordnung für die Wasserstoff- und Knallgasflamme. 1/3 der wirklichen Grösse.



Da die Zündflamme nur sehr wenig Gas verbraucht, lässt sich bereits mit Hilfe eines kleinen Kippschen Apparats die genügende Menge Wasserstoff beschaffen. Kaliumverbindungen geben in der so erzeugten Knallgasflamme ihre blauviolette Kaliumlinie sehr intensiv.

Um eine grössere Flamme zu erhalten, braucht man nur den Sprühmantel *m* vom Brenner abzuheben, umgekehrt auf denselben wieder

[1]) Im Falle der Sprühmantel zu locker aufsitzt, kann es infolge des Nachsaugens von Luft zum Zurückschlagen der Flamme kommen. In diesem Falle ist durch Dichten mit feuchtem Asbestpapier leicht Abhilfe zu schaffen.

[2]) III. Mitteilung: diese Zeitschr. **35**, 652 (1900).

aufzusetzen, wie in Fig. 28, Wasserstoff aus der vollen Brenneröffnung brennen zu lassen und in der gewöhnlichen Weise mit Luft, bezw. Sauerstoff zu zerstäuben.

Falls sich bei den hohen Temperaturen eine Verflüchtigung des Brennermaterials störend bemerkbar macht, kann man durch Bedecken des Brennerrandes mit dünnem Platinblech oder durch Aufsetzen einer Platin-Lötrohrspitze auf die Zündöffnung reine Flammenfärbungen erhalten.

Druckgase. Die zur Zerstäubung vermittelst Sprühvorrichtungen dienende Druckluft kann den früher erwähnten im Handel befindlichen Bomben entnommen werden. Zur Herstellung eines gleichmässigen Luftstroms ist auch jedes Wasserstrahlgebläse geeignet. Weniger konstante Flammen werden durch Handgebläse erhalten[1]).

Welche von den in den Mitteilungen I—IV beschriebenen Spektrallampen zweckmässig Verwendung finden, wird von dem beabsichtigten Zweck und den Hilfsmitteln des Laboratoriums abhängen.

Steht eine nicht zu geringe Substanzmenge zur Verfügung und Pressgas von hohem Druck, z. B. in Bomben, so ist die Zerstäubung vermittelst poröser Körper zu empfehlen. Für Demonstrationen im Hörsaal eignen sich besonders die Lampen Fig. 18, Abhandlung III.

Ist elektrischer Strom vorhanden, wird vielleicht die elektrolytische Zerstäubung bevorzugt werden.

Verfügt man aber nur über wenig Substanz und einen Luftstrom von geringem Druck, so wird besonders dem einzelnen Beobachter bei erwünschtem raschem Wechsel der Lösungen die Anwendung der Sprühvorrichtungen geeigneter erscheinen. Für das chemische Praktikum eignet sich am meisten die Lampe Fig. 26, Abhandlung IV.

Bei den den obigen Abhandlungen über Spektrallampen zu Grunde liegenden Untersuchungen bin ich nach einander durch die Mitarbeit der Herren Privatassistenten Dr. Lockemann, Dr. Wolfrum und Dr. Gruschwitz in eifrigster und wertvollster Weise gefördert worden.

Die in den Mitteilungen I—IV beschriebenen Apparate sind von der Firma *Franz Hugershoff*, Leipzig, zu beziehen. Ausserdem können die in der vorstehenden Abhandlung IV beschriebenen Vorrichtungen bezogen werden von *O. Pressler*, Leipzig, Brüderstrasse 39, und vom Mechaniker meines Instituts.

[1]) Vergl. übrigens Stscheglayew a. a. O.



Katalyse des Hydroxylamins und Hydrazins.

Von

S. Tanatar.

„Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes" (Ostwald). Die Katalysatoren wirken so, als würde durch sie die Einheit der Zeit geändert, während die gegenseitigen Verhältnisse der für die verschiedenen Stufen des Vorganges erforderlichen Zeiten keine Änderung erfahren. Man verstellt also gleichsam mittels eines Katalysators die Pendellinse an der Uhr des Vorganges[1]). Diese Äusserungen können so gedeutet werden, dass, abgesehen von der Zeit, das Endresultat des chemischen Vorganges dasselbe bleibt mit oder ohne Katalysator. Die enorme Beschleunigung des Vorganges ist schon genug, um das Bild der Vorgänge in der Natur und Technik für uns, in der Zeit lebende und mit dem Zeitbegriffe denkende Wesen, gänzlich anders erscheinen zu lassen. Aber es sind auch Fälle denkbar, wo das Endresultat bei Einwirkung der Katalysatoren wesentlich anders ausfallen kann, als ohne derselben. Ich will nicht behaupten, dass Herr Ostwald diese Möglichkeit übersehen hat, denn G. Bredig und R. Müller von Berneck (aus Ostwalds Schule) schreiben: „Besonders dankbar würde es sein, wenn es gelänge, die beiden Stadien der Reaktion mit Folge- und Nebenwirkung durch spezifische positive und negative Katalysatoren ihrerseits einzeln und ungleich zu beeinflussen und das Ergebnis zu beobachten[2]). Wenn nämlich eine Reaktion nicht in einer einzigen Richtung sich vollzieht, sondern mit Nebenreaktionen begleitet ist, das heisst, ausser dem Hauptprodukte sogenannte Nebenprodukte erzeugt, so ist es denkbar, dass ein Katalysator nicht in allen Richtungen die Reaktion gleichmässig beschleunigt. Es ist möglich, dass die Reaktion in einer Richtung beschleunigt wird, in der anderen aber gar nicht oder sogar verlangsamt. Dann wird das Resultat der Reaktion mittels Katalyse wesentlich anders ausfallen. Was früher als Nebenprodukt (vielleicht in nicht merklichen

---

[1]) Vorlesungen über Naturphilosophie S 327. Leipzig 1902.

[2]) Diese Zeitschr. **31**, **350** (1900).

Mengen und nicht als Produkt der Reaktion bekannt) entstand, das kann jetzt als Hauptprodukt auftreten, und was früher praktisch als Produkt der Reaktion galt, dass kann jetzt vernachlässigt werden. Wir können also dieselbe Reaktion zu verschiedenen Zwecken brauchen und verschiedene Produkte bekommen, je nachdem wir mit oder ohne Katalysator oder mit verschiedenen Katalysatoren arbeiten. Ein reeller Fall solcher Art, in welchem nicht organische Fermente die Rolle spielen, ist meines Wissens nicht untersucht worden. Die Zersetzung des Hydroxylamins allein und bei Einwirkung des Platinschwarzes stellt, wie ich glaube, einen Fall dieser Art vor. Wie bekannt zersetzt sich Hydroxylamin in wässeriger alkalischer Lösung beim Erwärmen in Ammoniak, Stickstoff und Wasser nach der Gleichung:

$$3NH_3O = NH_3 + N_2 + 3H_2O.$$

Berthelot[1]) hat diese Reaktion zur Bestimmung der Bildungswärme des Hydroxylamins benutzt und giebt dabei an, dass neben Stickstoff noch einige Prozente Stickoxydul als Nebenprodukt auftreten. Ich kann die Angabe von Berthelot bestätigen. Beim Kochen der mit überschüssiger Kalilauge versetzten Lösung des Hydroxylaminhydrochlorats entwickelt sich Gas, das nicht reiner Stickstoff ist, sondern ungefähr fünf Volumprozente Stickoxydul enthält. Zur Bestimmung dieses letzten Gases neben Stickstoff benutzte ich dessen Löslichkeit im Wasser. Es wurden z. B. einmal von 136 ccm ammoniakfreien feuchten Gases durch Wasser 6·2 ccm absorbiert, ein anderes Mal von 340 ccm des Gases 16 ccm.

Man kann annehmen, dass Stickoxydul das Produkt einer in einer anderen Richtung gehenden Nebenreaktion ist. Es kann nämlich Hydroxylamin sich auch nach der Gleichung:

$$4NH_3O = 2NH_3 + N_2O + 3H_2O$$

zersetzen. Bei der Oxydation des Hydroxylamins mit manchen Oxydationsmitteln[2]) bildet sich hauptsächlich Stickoxydul. Hier wirkt also Hydroxylamin selbst als Oxydationsmittel.

Die Zersetzung nach der zweiten Gleichung wird durch Zusatz kleiner Mengen (0·1—0·2 g auf 7 g Hydroxylaminhydrochlorat) Platinschwarz sehr beschleunigt, so dass als Hauptprodukt der Zersetzung Stickoxydul auftritt, während Stickstoff in kleinerer Menge als Nebenprodukt erscheint. Die Zersetzung geht schon bei 25° ziemlich rasch vor sich (unter beträchtlicher Wärmeentwickelung), so dass die Messung des entwickelten Gases zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit be-

[1]) Ann. Chim. Phys. (5) **10**, 433 (1877) und (6) **21**, 384 (1890).

[2]) G. v. Knorre und K. Arndt, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 30 (1900).



nutzt werden kann. Beim Erwärmen läuft die Reaktion stürmisch ab. In 10—15 Minuten ist die Zersetzung so vollständig, dass man im Rückstande kein Hydroxylamin mehr mit Fehlingscher Lösung nachweisen kann. Es scheint, dass das gasförmige Produkt desto mehr Stickstoff enthält, je langsamer die Zersetzung geleitet wird. Die Reaktion ist aber in dieser Richtung nocht nicht genug untersucht[1]. Bei der raschen Zersetzung (in 10—15 Minuten enthält das entwickelte Gas 12—15% Stickstoff). Im folgenden sind die Resultate angeführt, die ich gefunden habe bei der Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff in gasförmigen Produkten der Zersetzung des mit Kalilauge versetzten Hydroxylaminhydrochlorats in Gegenwart von Platinschwarz. Es sind die Volume von Gas angegeben, die nach der Absorption des Stickoxyduls mit Wasser hinterblieben. Dabei ist zu beachten, dass in meinen Versuchen der Zersetzungskolben ausser der Mischung noch 50 ccm Luft enthielt. Daher ist es nötig, wie vom Gesamtvolum des gesammelten Gases, so auch von dem rückständigen 50 ccm abzuziehen.

v	Rückstand	% N_2
275 ccm	85 ccm	15·55
250	75	12·50
355	93	14·10
350	85·5	11·83
578	124	14·01

Durch besondere Versuche, wobei die Luft aus dem Kolben möglichst verdrängt war, habe ich mich überzeugt, dass das entwickelte Gas keinen Sauerstoff und keine mit Sauerstoff verbrennbare Gase enthält. Das Verhältnis des Stickstoffs zum Stickoxydul in diesem luftfreien, fast am Ende der Zersetzung des Hydroxylamins gesammelten Gase ist:

v_1	N_2	% N_2
110	16·5	15·0
48	7·5	15·62
70	12·0	17·1

Dieselben Portionen luftfreien Gases waren auch auf andere Weise analysiert: ein bestimmtes Volum des Gases wurde mit Wasserstoff gemischt, verpufft und das rückständige Volum gemessen:

v. Gas	$v.H_2$	Rückstand	% N_2
21	25	28·6	16·66
25	27	31·0	16·0

[1] Ich hoffe, über diesen Punkt, sowie über die Geschwindigkeitsmessungen der hier angeführten Reaktionen nächstens berichten zu können.

In beiden Fällen war im Eudiometer nach der Verpuffung noch ein Überschuss von Wasserstoff vorhanden.

Dass die Zersetzung des Hydroxylamins in Gegenwart des Platins als Katalysator hauptsächlich nach der Gleichung:

$$4 NH_3O = 2 NH_3 + N_2O + 3 H_2O$$

verläuft, lässt sich auch durch quantitative Bestimmung des entstehenden Ammoniaks (sowie durch Messung des entwickelten Gasvolums) beweisen. Es sollen dabei aus 1 Mol Hydroxylamin 0·5 Mol Ammoniak sich bilden. Ich habe 6·95 g (0·1 Mol) gut getrockneten salzsauren Hydroxylamins in alkalischer Lösung katalysiert und das gebildete Ammoniak in der Vorlage aufgefangen, worin 100 ccm halbnormaler Schwefelsäure sich befanden. Nach der Operation blieben von diesen 100 ccm Säure noch 5·7 ccm frei. Aus 1 Mol Hydroxylamin sind also 0·471 Mol Ammoniak gebildet, während bei der Zersetzung nach der Gleichung:

$$3 NH_3O = NH_3 + N_2 + 3 H_2O$$

nur 0·333 Mol Ammoniak sich bilden können. Es war nachgewiesen, dass im Destillate kein Hydroxylamin vorhanden war. Diese Daten können verwertet werden, um das Verhältnis zu bestimmen, in welchem Hydroxylamin sich in der einen und anderen Richtung zersetzt hat. Man findet leicht, dass 17% des Hydroxylamins in der Richtung sich zersetzt haben, dass nur Stickstoff entstehen sollte. Die Messungen des entwickelten Stickstoffs haben, wie angeführt, etwas niedrigere Zahlen ergeben. Man muss aber beachten, dass die Katalyse des Hydroxylamins zum Zwecke der Ammoniakbestimmung vorsichtiger, daher langsamer ausgeführt werden muss.

Auch ohne Zusatz von Kalilauge katalysiert Platin die heisse Lösung des salzsauren Hydroxylamins. Die Katalyse geht aber viel langsamer. Es ist mir nicht gelungen, das Salz in praktisch brauchbarer Zeit vollständig zu zersetzen. Die Hauptmenge des gesammelten Gases besteht auch in diesem Falle aus Stickoxydul. Ohne Platin ist die Zersetzung des Salzes in der wässerigen Lösung nicht merklich.

Was den Mechanismus dieser Katalyse betrifft, so bin ich geneigt, mit C. Engler und Lothar Wöhler[1]) anzunehmen, dass Platin hier als Sauerstoffüberträger wirkt. Es ist anzunehmen, dass Hydroxylamin Platin oxydieren kann, indem es zum Ammoniak reduziert wird. Das entstandene Oxyd des Platins oxydiert dann einen anderen Teil des Hydroxylamins, und die abwechselnde Oxydation und Reduktion des

[1]) Zeitschr. für anorg. Chemie **29**, 1 (1902).



Platins wiederholt sich bis zum Ende der Reaktion. Dass Hydroxylamin oxydierend wirken kann, ist bekannt[1]). Ich kann hier noch einen Beweis dafür angeben: frisch gefälltes Ferroferrocyanid (Fe_3CN_6) verwandelt sich beim Kochen und Zusatz des salzsauren Hydroxylamins rasch in Berliner Blau. Es ist also nicht unwahrscheinlich, dass Hydroxylamin auf Platin oxydierend wirken kann. Dabei entsteht wahrscheinlich ein niedrigeres Oxyd des Platins und nicht ein solches, das Jodwasserstoff unter Jodabscheidung oxydieren kann. Das folgt aus folgender Beobachtung. Mein Platinschwarz (0·1 g) färbt angesäuerte Lösungen von Jodkalium (200 ccm) weingelb. Katalysiert man mit diesem Platin Hydroxylamin und unterbricht die Katalyse im vollen Gange durch Abkühlen und Verdünnen, so wirkt das durch Dekantation ausgewaschene Platin nicht mehr auf Jodwasserstoff, katalysiert aber Hydroxylamin mit ungeschwächter Kraft. Wird mit Hydroxylamin behandeltes und gewaschenes Platin mit Salzsäure behandelt, so löst sich eine kleine Menge Platin auf. Beim Abdampfen der Lösung bleibt ein Rückstand der Platinverbindung. Wenn man die Hypothese über die Wirkungsweise des Platins annehmen will, so muss man also von einem niedrigeren, Jodwasserstoff nicht oxydierenden, in Salzsäure löslichen Oxyde sprechen.

Es giebt aber einen Umstand, der jener Hypothese nicht günstig ist: Hydrazinsulfat in wässeriger Lösung wird auch durch Platin beim Erwärmen rasch katalysiert unter Abscheidung von Stickstoff[2]). Da Hydrazinsalze keinen Sauerstoff enthalten, so muss man sich zur Annahme nötigen, dass Platin auf Kosten des Wassers sich oxydieren kann. Für die Katalyse des Hydrazinhydrats könnte man schreiben:

$$3N_2H_6O = 6NH_3 + 3O$$

und:

$$3N_2H_6O + 3O = 6H_2O + 2NH_3 + N_2$$

oder:

$$6N_2H_6O = 6O + 12NH_3$$

und:

$$3N_2H_6O + 6O = 9H_2O + 3N_2.$$

Was das Verhältnis der Mengen von Hydrazin, Ammoniak, Stickstoff betrifft, so unterscheidet sich die Zersetzung in beiden Fällen natürlich gar nicht von der nach dem einfachen Schema:

$$3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2.$$

[1]) Vgl. S. Tanatar, Zur Kenntnis des Hydroxylamins: Ber. d. d. chem. Ges. **32**, **241** (1899).

[2]) Freies Hydrazin (in alkalischer Lösung) wird in anderer Richtung katalysiert. Näheres darüber in der zweiten Mitteilung.



Man kann daher die Voraussetzung über die Wirkungsweise des Platins durch Studium jener Verhältnisse nicht beweisen. Es tritt noch hinzu, dass aus dem mit Hydrazin behandelten Platin Salzsäure keine Platinverbindung auszieht.

Wenn also bei der Katalyse des Hydrazins die hypothetische Erklärung der Katalyse des Hydroxylamins nicht gut angewandt werden kann, so könnte man sagen: die Hypothese ist nicht nötig; wenn wir in einem Falle die Kontaktwirkung des Platins zugeben müssen, so können wir dieselbe auch in anderen, auch sonst anders erklärbaren Fällen gelten lassen. Doch glaube ich, dass man vorläufig verschiedene Arten von Katalyse unterscheiden muss, und dass es doch am Ende gelingen wird, alle Katalysen auf dieselbe Weise zu erklären.

Odessa, Chemisches Laboratorium der Neuruss. Universität, 12./25. Februar 1902.

Über die Permeabilität der tierischen Membranen.

von

G. Galeotti.

Die Resultate zahlreicher Untersuchungen haben ergeben, dass die aus Zellen bestehenden tierischen Membranen ganz besondere Eigenschaften gegen die Flüssigkeiten besitzen, mit denen sie in Berührung kommen, indem sie in der einen oder anderen Richtung den Durchgang gewisser Substanzen erlauben, den anderer aber nicht.

Die Untersuchungen über diesen Gegenstand sind nach verschiedenen Methoden angestellt worden, und um von ihnen Kenntnis zu nehmen, kann man die neueren Arbeiten von O. Cohnheim, Quinton, Fréderícq und Bottazzi befragen. Mich interessiert es jetzt, ein anderes bibliographisches Argument zu betrachten, das zwei elektrochemische Methoden betrifft, die geeignet sind, die verschiedene Permeabilität gewisser Membranen für einige Ionen zu erkennen.

Eine dieser Methoden besteht in der Bestimmung der elektromotorischen Polarisationskräfte, die sich aus der Trennung von Anionen und Kationen mit Hilfe von Membranen entwickeln, die für die einen oder die anderen verschieden permeabel sind. Die zweite Methode besteht in der Untersuchung, wie sich mittels einer gegebenen Membran der Widerstand einer elektrolytischen Zelle ändert, die mit einer gegebenen Lösung von Elektrolyten gefüllt ist, und zwischen deren Elektroden sich die Membran, die man studieren will, befindet.

Meine gegenwärtigen Untersuchungen beziehen sich auf diese zweite Methode, aber ich behalte mir vor, auch die erste später anzuwenden, um das Studium dieses Gegenstandes fortzusetzen.

Die erste Methode wurde von Ostwald benutzt, um die Permeabilität gewisser, aus Niederschlägen gebildeter Membranen zu bestimmen. Er schliesst seine Arbeit mit folgenden Betrachtungen.

Die halbpermeablen Membranen sind für gewisse Ionen permeabel, für andere nicht. Wenn also eine Salzlösung von reinem Wasser oder von einer anderen Lösung durch eine halbdurchlässige Membran ge-



trennt ist, gehen die Ionen, die in dieser Wand kein Hindernis finden, hindurch, die anderen nicht. In dem Falle eines einzigen Salzes, dessen positive und negative Ionen ein solches verschiedenes Verhalten besitzen, wird die halbdurchlässige Membran der Sitz eines Potentialunterschiedes, gleich dem, den man als zwischen Metallen und Elektrolyten bestehend annehmen muss.

Wenn z. B. die positiven Ionen nicht fähig sind, die Membran zu durchdringen, aber die negativen Ionen hindurchgehen, dann gehen diese letzteren vermöge ihres osmotischen Drucks hindurch. Dann findet eine Teilung der Elektrizität statt, und die sich bildenden elektromotorischen Kräfte verhindern die fernere Auswanderung der Ionen. Das Resultat des Vorgangs ist die Bildung einer elektrischen Doppelschicht auf der Membran, deren positive Seite der Lösung, deren negative Seite dem Wasser zugewendet ist.

Mit der Annahme einer verschiedenen Permeabilität der Protoplasmen gegen verschiedene Ionen erklärt Ostwald auch die Erscheinung des sekundären Widerstandes, also desjenigen Widerstandes, den gewisse mit Salzen getränkte Kolloide oder die vegetabilischen Gewebe gegen einen konstanten Strom zeigen, wenn man, nachdem man einen Strom in einer gegebenen Richtung durch sie hindurch geleitet hat, die Richtung dieses Stroms umkehrt. Du Bois-Reymond fand auch, dass gekochte vegetabilische Gewebe diesen Widerstand nicht mehr leisten, denn dann können die Ionen nach Zerstörung der Protoplasten nach Belieben wandern.

Ostwald kehrt dann in einer Besprechung der Arbeiten von Loeb, Gerry und Budgett, die gewisse Erscheinungen des Galvanotropismus betreffen, zu diesem Gegenstande zurück und sagt, die Bedingungen der verschiedenen Permeabilität gegen verschiedene Ionen beständen immer an der Oberfläche lebender Zellen, und diese Bedingungen könnten vielleicht als empirisches Kriterium dienen, um den Lebenszustand einer Zelle nachzuweisen. Jedenfalls behauptet er, man könne nicht von Permeabilität oder Impermeabilität gegen gewisse Salze, sondern nur gegen bestimmte Ionen sprechen.

Über die verschiedene Durchlässigkeit von porösen Diaphragmen oder Membranen für verschiedene Elektrolyte unter der Wirkung konstanter Ströme haben wir viele Arbeiten von Quincke und Wiedemann und eine theoretische Abhandlung von Helmholtz. Arons fand, dass, wenn man eine metallische Membran zwischen zwei Lösungen anbringt und dann den Strom durchgehen lässt, die Membran der Sitz einer Polarisation wird, welche übrigens nicht sehr hohe Werte erreicht.

Luggin benutzte als Membran ein Goldblatt und als elektrolytische Lösung eine solche von Zinksulfat. Auch er fand eine gewisse Polarisation an der Membran, die aber nicht sehr stark war, denn der Strom wird auch durch die Poren der Membran selbst geleitet. Auch Oberbeck studierte den Durchgang des Stroms durch permeable und halbpermeable Membranen und das Auftreten von elektromotorischen Polarisationskräften, glaubt aber, man müsse für diese Polarisation eine von der Ostwaldschen verschiedene Erklärung geben.

Endlich kann man über diesen Gegenstand die neueren Arbeiten von Moritz und Bein mit Nutzen befragen, welche die Elektrolyse und die Schnelligkeit der Wanderung der Ionen durch nicht lebende Membranen verschiedener Art betreffen.

Die zweite Methode wurde von Nernst und Scott angewendet, um zu untersuchen, wie eine zwischen den Elektroden einer elektrolytischen Zelle angebrachte Membran von Gold deren elektrischen Widerstand ändert. Sie benutzten zu diesem Zwecke die Brücke von Wheatstone und das Telephon, mit einem nebenliegenden Brückenzweige, der einen Kondensator und einen Flüssigkeitswiderstand enthielt. Sie nehmen an, dass die Leitung durch die Membran durch deren Poren stattfindet, und dass sie auch zum Sitz einer leichten Polarisation wird.

Tammann bestimmte den Widerstand aus Lösungen zusammengesetzter Systeme, die voneinander durch Niederschlagsmembranen getrennt sind. Er benutzte die Methode von Kohlrausch. Er schloss, dass die Membranen von Ferrocyankupfer und von Ferrocyanzink die Leitungsfähigkeit sehr wenig (gegen 0·1 %) herabsetzen, während die Membranen, die sich in den Systemen $KOH + ZnSO_4$ und $KOH + CuSO_4$ bilden, die Leitungsfähigkeit um 8, resp. 5 % vermindern. Wenn die Membranen aus isolierenden Substanzen bestehen und doch Leitung stattfindet, so bedeutet dies, dass sich in ihnen Poren befinden.

Untersuchungsmethode.

Der Apparat zur Bestimmung des Widerstandes war aus zwei Stücken einer Glasröhre von 5 cm Länge und 14 mm Durchmesser aufgebaut. Jedes davon war auf einer Seite geschlossen, auf der anderen war der Rand gut abgeschliffen, so dass die beiden Röhren vollkommen aufeinander passten. An der offenen Seite und ungefähr 5 mm vom Rande entfernt befand sich eine runde Elektrode von Platin, fast von derselben Grösse wie das Lumen der Röhre, so dass nur sehr wenig Raum zwischen der Elektrode und der Wand der Röhre vorhanden war. Wenn die beiden Röhren aufeinander gestellt waren, entstand so

eine elektrolytische Zelle, in der die Elektroden 1 cm voneinander entfernt waren. Die Kapazität dieser Zelle, die durch mehrere Messungen und durch eine Lösung von $^1/_{10}$-normalem *KCl* bestimmt wurde, betrug 0·6806. Die Elektroden waren vollkommen platiniert.

Um nun zwischen den Elektroden die Membran anzubringen, deren Permeabilität ich bestimmen wollte, spannte ich sie leicht über einen silbernen Ring von solchem Durchmesser, dass er vollkommen auf eine der oben beschriebenen Röhren passte. Indem ich nun die mit der Membran versehene Röhre auf die andere stellte, erlangte ich das erwünschte Resultat, nämlich, dass der zwischen den Elektroden befindliche Raum durch die Membran in zwei Hälften geteilt wurde, und dass diese sich in paralleler Lage mit der Oberfläche der Elektroden befand. Die Bestimmungen wurden dann auch nach der Methode von Kohlrausch gemacht mittels der Wheatstoneschen Brücke und des Telephons.

Der ganze Apparat wurde dann mit einer Glasglocke bedeckt, worin sich ein Thermometer befand, um die Temperatur der Umgebung zu bestimmen, die übrigens niemals bedeutende Schwankungen erfahren hat. Wegen des besonderen Baues dieser Widerstandszelle konnte ich keinen Thermostaten anbringen.

Für jede Lösung und für jede Membran bestimmte ich immer zuerst den Widerstand der mit der zu prüfenden Lösung gefüllten Zelle, dann fügte ich die Membran ein, die wenige Minuten vorher dem Tiere entnommen und schnell, aber reichlich mit der Lösung selbst gewaschen worden war, und dann bestimmte ich den Widerstand, sogleich und nach verschiedenen Zeiträumen. Jedesmal machte ich drei Bestimmungen mit drei verschiedenen Widerständen in dem Präzisionsrheostaten, und dann nahm ich das Mittel derselben.

Um dann mit toten Membranen zu experimentieren, benutzte ich zu ihrer Abtötung Chloroformdämpfe. Zu diesem Zweck brachte ich die ganz frische, schon auf den besprochenen Ring aufgezogene Membran unter eine Glasglocke, in der sich Chloroform befand. Wiederholte mikroskopische Untersuchungen von so den Chloroformdämpfen ausgesetzten, dann schnell fixierten, gehärteten, in Paraffin eingebetteten und geschnittenen Membranen haben mir bewiesen, dass auf diese Weise keine sichtbare Veränderung der Membran entsteht, und dass diese keinerlei Epithelverlust erfährt; mit anderen Worten, die mikroskopische Untersuchung zeigt keinerlei Unterschied zwischen der unmittelbar nach der Entnahme vom Tiere fixierten und der den Chloroformdämpfen ausgesetzten Membran.

Die angewendeten Membranen waren folgende:

1. Unthätige Membranen, den gewöhnlichen Condons entnommen, die aus Schafsdärmen bestehen. Es handelt sich um eine sehr dünne, nach einem bekannten chemischen Verfahren gut präparierte Membran. Ich entfettete sie noch durch Waschungen mit Äther, Alkohol und Wasser.

2. Pericardium des Hundes.

3. Mesenterium des Kaninchens.

4. Blase der Schildkröte.

5. Coecum des Kaninchens, aus dem ich Stücke schnitt, sobald das Tier getötet war. Ich wählte Stücke zwischen zwei Falten.

6. Darm der Holothurie. Diese Häute dienen sehr gut für solche Untersuchungen über die Durchlässigkeit und wurden auch von anderen Autoren benutzt (Cohnheim). Da ihr Bau noch nicht so allgemein bekannt ist, wie der der anderen oben genannten Membranen, halte ich es für zweckmässig, einige Worte darüber zu sagen. Diese Membran besteht aus einer Schicht von schlaffem Bindegewebe, das mit ziemlich dicht stehenden Cylinderepithelien in mehreren Schichten bedeckt ist, die an ihrer freien Oberfläche mit einem dünnen Deckel versehen sind.

Die benutzten Lösungen wurden mit zweimal destilliertem, durch einen Luftstrom seines CO_2 beraubtem Wasser zubereitet. Dieses Wasser hatte eine sehr geringe Leitungsfähigkeit.

Ich suchte zu erreichen, dass die angewendeten Lösungen, während sie immer denselben Gehalt an Äquivalenten hätten, zugleich einen osmotischen Druck besässen, der sich wenig von dem der Umgebung unterschied, in welcher die zu untersuchenden Membranen lebten. Zu diesem Zweck benutzte ich bei den ersten fünf der genannten Membranen dezinormale Lösungen, bei dem Darm der Holothurie $^8/_{10}$-normale. Alle diese Lösungen, mit Ausnahme der von $NaFl$, fielen sehr genau aus, und ihre spezifische Leitungsfähigkeit, die entweder mittels einer Zelle von Ostwald oder mit dem eben beschriebenen Apparate bestimmt wurde, zeigte wenig Unterschied von den Werten, die sich in den gebräuchlichen Tabellen finden.

In der That erhielt ich bei den verschiedenen von mir benutzten Salzen die folgenden Zahlen, die mit 10^{-3} multipliziert sind.

		$^1/_{10}$-norm. Lösungen	$^8/_{10}$-norm. Lösungen
Temp. 18°	$NaCl$	$\varkappa = 9{\cdot}22$	$\varkappa = 61{\cdot}32$
„	$NaFl$	8·08	42·28 [1]

[1] Diese $NaFl$-Lösung war nicht genau $^8/_{10}$-norm.



		1/10-norm. Lösungen	8/10-norm. Lösungen
Temp. 18°	KCl	$\varkappa$ = 11·19	$\varkappa$ = 82·41
„	NH_4Cl	10·70	78·23
„	$^1/_2 Na_2SO_4$	7·85	43·07
„	$^1/_2 K_2C_2O_4$	9·50	60·23
„	$^1/_2 (NH_4)_2SO_4$	8·46	56·71
„	$^1/_2 CaCl_2$	8·79	55·78
„	$^1/_2 MgSO_4$	5·04	25·03

In den folgenden Tabellen, die meine Experimente zusammenfassen, bezeichne ich mit Ω den Widerstand (in Ohm) der mit den verschiedenen Lösungen gefüllten Zelle, mit oder ohne Membran, mit D den Unterschied zwischen dem Widerstande der mit Membran versehenen Zelle und dem Widerstande derselben ohne Membran; mit r das mit 100 multiplizierte Verhältnis zwischen diesem Unterschiede und dem Widerstande der Zelle ohne Membran. So stellt r den Widerstand der Membran dar, ausgedrückt in Bruchteilen des Widerstandes eines bestimmten Volums der Lösung; diese Grösse kann als ein Mass der Schwierigkeit betrachtet werden, welche die Ionen der untersuchten Salze haben, durch die Membranen hindurchzugehen; mit anderen Worten, es ist ein Mass für die Impermeabilität der Membran.

In einigen von diesen Tabellen hielt ich es auch für zweckmässig, anzugeben, ob das Minimum des Tons des Telephons gut oder schlecht bestimmbar war, insofern auch diese Thatsache ein Index der geringeren oder grösseren Permeabilität der Membran ist. Wenn die Membran sowohl für die Anionen, als für die Kationen leicht durchgängig ist, treten keine Erscheinungen von Polarisation auf, und das Minimum ist sehr deutlich, wie wenn keine Membran vorhanden ist. Aber wenn die Membran schwer durchgängig ist, und zwar mehr für eine Art von Ionen, als für die andere, dann treten die Polarisationserscheinungen in bedeutender Stärke auf, und das Minimum ist nicht mehr deutlich unterscheidbar.

Ich glaube, dass es mir vielleicht möglich sein wird, bei ferneren Untersuchungen die Polarisationskapazität mit der oben erwähnten Methode von Nernst und Scott gesondert zu bestimmen.

Indessen kann ich sagen, dass bei gut permeabeln Membranen (Condon, Pericard und Mesenterium) das Minimum immer ziemlich deutlich war. Bei den anderen war das Minimum im allgemeinen wenig deutlich, solange der Widerstand hoch war. Dies hing von dem lebenden Zustande der Membran ab, denn mit dem Tode der Zellen dieser Membran wurde es dann immer sehr deutlich.

Resultate der Experimente.

Condon (Temp. 18°).

$^1/_{10}$-norm. Lösungen:			Ω	D	r
$NaCl$	Ohne Membran		73·8	—	—
	Mit Membran		76·9	3·1	4·19
	„ „	nach 45 Min.	76·6	2·8	3·79
	„ „	nach 14 Stdn.	76·7	2·9	3·92
$NaFl$	Ohne Membran		84·2	—	—
	Mit Membran		89·1	4·9	5·82
	„ „	nach 30 Min.	89·1	4·9	5·82
	„ „	nach 6 Stdn.	89·1	4·9	5·82
KCl	Ohne Membran		60·8	—	—
	Mit Membran		64·2	3·4	5·59
	„ „	nach 30 Min.	64·4	3·6	5·91
	„ „	nach 6 Stdn.	64·4	3·6	5·91
NH_4Cl	Ohne Membran		63·6	—	—
	Mit Membran		66·9	3·3	5·19
	„ „	nach 40 Min.	67·0	3·4	5·34
	„ „	nach 4 Stdn.	67·0	3·4	5·34
$^1/_2 Na_2SO_4$	Ohne Membran		86·6	—	—
	Mit Membran		89·5	2·9	3·35
	„ „	nach 30 Min.	89·7	3·1	3·58
	„ „	nach 4 Stdn.	89·7	3·1	3·58
$^1/_2 K_2C_2O_4$	Ohne Membran		71·6	—	—
	Mit Membran		73·9	2·3	3·21
	„ „	nach 30 Min.	73·8	2·2	3·07
	„ „	nach 4 Stdn.	74·0	2·4	3·35
$^1/_2 (NH_4)_2SO_4$	Ohne Membran		80·4	—	—
	Mit Membran		82·5	2·1	2·61
	„ „	nach 30 Min.	82·8	2·4	2·98
	„ „	nach 6 Stdn.	82·8	2·4	2·98
$^1/_2 CaCl_2$	Ohne Membran		77·4	—	—
	Mit Membran		79·6	2·2	2·84
	„ „	nach 30 Min.	79·4	2·0	2·58
	„ „	nach 6 Stdn.	79·5	2·1	2·71
$^1/_2 MgSO_4$	Ohne Membran		135·0	—	—
	Mit Membran		138·1	3·1	2·29
	„ „	nach 1 Stde.	138·1	3·1	2·29
	„ „	nach 3 Stdn.	138·1	3·1	2·29

Aus diesen Versuchen folgt, dass die Durchlässigkeit der benutzten Membran für die verschiedenen Elektrolyte wenig veränderlich ist. Ausserdem ändert sich diese Eigenschaft nicht mit der Zeit.

Mesenterium des Kaninchens (Temp. 18°).

$^1/_{10}$-norm. Lösungen			Ω	D	r
NaCl	Ohne Membran		73·1	—	—
	Mit Membran		74·5	1·4	1·91
	„ „	nach 30 Min.	74·8	1·7	2·82
	„ „	nach $2^1/_2$ Stdn.	75·1	2·0	2·74
KCl	Ohne Membran		60·6	—	—
	Mit Membran		62·2	1·6	2·63
	„ „	nach 1 Stde.	61·6	1·0	1·65
	„ „	nach 2 Stdn.	61·3	0·7	0·11
NaFl	Ohne Membran		84·5	—	—
	Mit Membran		87·6	3·1	3·67
	„ „	nach 1 Stde.	86·9	2·4	2·84
	„ „	nach 2 Stdn.	86·9	2·4	2·84
$^1/_2 K_2C_2O_4$	Ohne Membran		71·6	—	—
	Mit Membran		72·8	1·2	1·67
	„ „	nach 1 Stde.	73·0	1·4	1·95
$^1/_2(NH_4)_2SO_4$	Ohne Membran		80·3	—	—
	Mit Membran		82·3	2·0	2·49
	„ „	nach 35 Min.	82·7	2·4	2·99
	„ „	nach 6 Stdn.	82·9	2·6	3·24
$^1/_2 MgSO_4$	Ohne Membran		135·6	—	—
	Mit Membran		138·0	2·4	1·77
	„ „	nach 1 Stde.	138·4	2·8	2·06

Man sieht sogleich, dass das Mesenterium des Kaninchens den Bewegungen der verschiedenen Ionen, die sich in den benutzten Lösungen befinden, keinen bedeutenden Widerstand geleistet hat, und dass dieser Widerstand sich in der Folge wenig geändert hat. Dieses Mesenterium hat sich ähnlich verhalten, wie die inerte Membran (Condon), deren ich mich früher bedient habe.

Pericardium des Hundes (Temp. 18°).

			Ω	D	r
NaCl	Ohne Membran		73·8	—	—
	Mit Membran		77·6	3·8	5·15
	„ „	nach 1 Stde.	77·7	3·9	5·28
	„ „	nach 6 Stdn.	77·7	3·9	5·28
NaFl	Ohne Membran		84·4	—	—
	Mit Membran		89·7	5·3	6·28
	„ „	nach 1 Stde.	87·5	3·1	3·67
KCl	Ohne Membran		60·6	—	—
	Mit Membran		62·4	1·8	2·96
	„ „	nach 30 Min.	62·4	1·8	2·96

$^1/_{10}$-norm. Lösungen:		Ω	D	r
NH_4Cl	Ohne Membran	63·8	—	—
	Mit Membran	64·9	1·1	1·72
$^1/_2 Na_2SO_4$	Ohne Membran	86·7	—	—
	Mit Membran	106·9	20·2	23·30
	„ „ nach 2 Stdn.	102·9	16·2	18·68
$^1/_2 K_2C_2O_4$	Ohne Membran	71·0	—	—
	Mit Membran	133·0	62·0	87·32
	„ „ nach 1 Stde.	129·0	58·2	81·96
$^1/_2 (NH_4)_2SO_4$	Ohne Membran	80·2	—	—
	Mit Membran	98·3	18·1	22·57
	„ „ nach $1^1/_2$ Stde.	96·2	16·0	19·95
$^1/_2 CaCl_2$	Ohne Membran	77·1	—	—
	Mit Membran	115·1	38·0	49·28
	„ „ nach 30 Min,	105·5	28·4	36·83
	„ „ nach 1 Stde.	99·5	22·4	29·05
	Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	82·3	5·2	6·74
	„ „ nach 40 Min.	82·3	5·2	6·74
$^1/_2 MgSO_4$	Ohne Membran	136·0	—	—
	Mit Membran	186·4	50·4	37·06

Aus diesen Versuchen folgt sehr deutlich das verschiedene Verhalten des Pericards, je nachdem es sich um binäre Elektrolyte oder um solche handelt, die sich in eine grössere Zahl von Ionen spalten.

Während die Membran für die ersten leicht permeabel ist, ist die Undurchlässigkeit für die zweiten viel grösser, und zwar sowohl dann, wenn die Kationen, als wenn die Anionen einwertig sind. Mit der Zeit nimmt die Impermeabilität ab, wie z. B. in den Fällen, die ich jetzt vorlegen werde.

Harnblase der Schildkröte.

	Minimum	Ω	D	r
	$^1/_{10}$-norm. *NaCl*. Temp. 21°.			
Ohne Membran	—	70·4	—	—
Mit Membran	undeutlich	125·0	54·6	77·5
„ „ nach 45 Min.	„	127·0	56·6	80·4
„ „ nach 2 St.	deutlicher	89·1	18·7	26·5
„ „ nach 3 St.	sehr deutlich	84·2	13·8	15·6
„ „ nach 20 St.	„	75·6	5·2	7·3
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	„	75·1	4·7	6·6
	$^1/_{10}$-norm. *NaFl*. Temp. 20°.			
Ohne Membran	—	80·1	—	—
Mit Membran	undeutlich	120·3	40·2	50·1

	Minimum	Ω	D	r
Mit Membran nach 30 Min.	undeutlich	122·9	42·8	53·4
" " nach 2 St.	"	124·2	44·1	55·0
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	deutlich	81·8	1·7	2·1
$^1/_{10}$-norm. KCl. Temp. 19°.				
Ohne Membran	—	59·5	—	—
Mit Membran	—	93·9	34·4	57·8
" " nach 35 Min.	—	97·0	37·5	63·0
" " nach 1 St.	—	87·7	28·2	47·4
" " nach 1 St. 40 Min.	—	80·2	20·7	34·8
" " nach 3 St.	—	73·4	13·9	23·3
" " nach 5 St.	—	73·1	13·6	22·8
" " nach 24 St.	—	73·1	13·6	22·8
$^1/_{10}$-norm. NH_4Cl. Temp. 19°.				
Ohne Membran	—	63·9	—	—
Mit Membran	undeutlich	119·9	56·0	87·6
" " nach 30 Min.	etwas deutlicher	107·0	43·1	67·4
" " nach 1 St. 30 Min.	sehr deutlich	92·5	28·6	44·7
" " nach 3 St.	"	90·9	27·0	42·2
$^1/_{10}$-norm. $^1/_2 Na_2SO_4$. Temp. 19·5°.				
Ohne Membran	—	86·4	—	—
Mit Membran	undeutlich	184·0	97·6	112·7
" " nach 30 Min.	"	145·2	58·8	67·0
" " nach 1 St. 45 Min.	"	113·9	27·5	31·8
" " nach 3 St.	sehr deutlich	104·3	17·9	20·7
" " nach 4 St.	"	103·3	16·9	19·5
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	"	90·4	4·0	4·6
$^1/_{10}$-norm. $^1/_2 K_2C_2O_4$. Temp. 19°.				
Ohne Membran	—	71·9	—	—
Mit Membran	undeutlich	123·4	51·5	71·7
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	sehr deutlich	75·4	3·5	4·8
$^1/_{10}$-norm. $^1/_2 (NH_4)_2SO_4$. Temp. 19°.				
Ohne Membran	—	80·6	—	—
Mit Membran	undeutlich	159·7	79·1	98·1
" " nach 3 St.	"	138·8	58·2	72·2
" " nach 16 St.	sehr deutlich	97·3	16·7	20·7
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	"	84·7	4·1	5·0
$^1/_{10}$-norm. $^1/_2 CaCl_2$. Temp. 18·5°.				
Ohne Membran	—	77·9	—	—
Mit Membran	undeutlich	131·9	54·0	69·2

	Minimum	Ω	D	r
Mit Membran nach 1 St.	undeutlich	125·9	48·0	61·6
„ „ nach 2 St. 20 Min.	sehr deutlich	115·9	38·0	48·8
„ „ nach 4 St.	„	110·7	23·8	42·0
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	„	81·7	3·8	4·9
$^1/_{10}$-norm. $^1/_2\,MgSO_4$. Temp. 20°.				
Ohne Membran	—	133·7	—	—
Mit Membran	undeutlich	206·8	73·1	54·9
„ „ nach 30 Min.	deutlich	199·8	66·1	49·6

Aus der Prüfung der obigen Tabelle folgt, dass die Durchlässigkeit der Blase sehr gering ist für alle die verschiedenen Arten von Ionen, die sich in den untersuchten Lösungen fanden, und merkwürdiger Weise auch für *NaCl*.

In einigen Fällen (*NaCl*—*NaFl*) sieht man, dass die Undurchlässigkeit mit der Zeit etwas zunimmt, während sie gewöhnlich nach und nach abnimmt, wie die die Blase bildenden Zellen absterben. Der Wert von r wird sehr klein, wenn die Zellen durch Chloroform getötet worden sind. Diese geringe Durchlässigkeit der Blase, die aus den gegenwärtigen Experimenten folgt, bestätigt die Resultate anderer Autoren, besonders die von O. Cohnheim, der die Blase im allgemeinen für ganz undurchlässig erklärt. Ausserdem sieht man hier, dass diese Undurchlässigkeit nicht von Bedingungen des festen histologischen Baues, sondern von besonderen Eigenschaften der lebenden Zellen abhängt, und dass diese Eigenschaften mit dem Tode der histologischen Elemente aufhören.

Coecum des Kaninchens.

	Minimum	Ω	D	r
$^1/_{10}$-norm. *NaCl*. Temp. 21°.				
Ohne Membran	—	70·4	—	—
Mit Membran	deutlich	91·2	20·8	29·5
„ „ nach 1 St.	„	91·4	21·0	29·8
„ „ nach 2 St.	„	93·6	23·2	32·9
„ „ nach 4 St.	„	104·0	33·6	47·6
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	„	72·5	2·1	2·9
$^1/_{10}$-norm. *NaFl*. Temp. 20°.				
Ohne Membran	—	80·2	—	—
Mit Membran	undeutlich	164·0	83·8	104·5
„ „ nach 15 Min.	„	153·0	72·8	90·5
„ „ nach 2 St.	deutlich	98·2	18·0	22·4
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	„	83·1	2·9	3·6

	Minimum	Ω	D	r
	$^1/_{10}$-norm. KCl. Temp. 21·5°.			
Ohne Membran	—	57·3	—	—
Mit Membran	undeutlich	115·0	57·7	100·7
„ „ nach 6 St.	etwas deutlicher	113·0	55·7	97·0
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	deutlich	60·2	2·9	5·0
	$^1/_{10}$-norm. NH_4Cl. Temp. 20·5°.			
Ohne Membran	—	60·2	—	—
Mit Membran	undeutlich	105·0	44·8	74·3
„ „ nach 35 Min.	„	128·0	67·8	112·5
„ „ nach 4 St.	deutlich	150·0	89·8	148·9
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	sehr deutlich	63·2	3·6	4·9
	$^1/_{10}$-norm. $^1/_2 Na_2SO_4$. Temp. 19·5°.			
Ohne Membran	—	85·9	—	—
Mit Membran	undeutlich	186·2	100·3	146·6
„ „ nach 10 Min.	deutlich	164·6	78·7	91·6
„ „ nach 15 Min.	„	151·9	66·0	76·7
„ „ nach 4 St.	„	141·2	55·3	64·2
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	sehr deutlich	92·7	6·8	7·9
	$^1/_{10}$-norm. $^1/_2 K_2C_2O_4$. Temp. 20°.			
Ohne Membran	—	71·0	—	—
Mit Membran	undeutlich	141·7	70·7	99·5
„ „ nach 25 Min.	„	120·9	49·9	70·1
„ „ nach 2 St.	„	119·0	48·0	67·4
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	sehr deutlich	77·5	6·5	9·1
	$^1/_{10}$-norm. $^1/_2 (NH_4)_2SO_4$. Temp. 19·5°.			
Ohne Membran	—	80·4	—	—
Mit Membran	undeutlich	201·2	120·8	149·2
„ „ nach 35 Min.	„	141·8	61·4	66·3
„ „ nach 3 St.	deutlich	132·8	52·4	65·1
„ „ nach 6 St.	„	133·5	53·1	65·9
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	sehr deutlich	83·9	3·5	4·3
	$^1/_{10}$-norm. $^1/_2 CaCl_2$. Temp. 21°.			
Ohne Membran	—	76·0	—	—
Mit Membran	undeutlich	142·8	66·8	87·9
„ „ nach 10 Min.	„	140·2	64·2	84·3
„ „ nach 30 Min.	„	125·8	49·8	65·4
„ „ nach 6 St.	deutlich	90·6	14·6	19·2
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	sehr deutlich	82·2	6·2	8·1

		Minimum	Ω	D	r
		$^1/_{10}$-norm. $^1/_2 MgSO_4$. Temp. 20°.			
Ohne Membran		—	134·9	—	—
Mit Membran		undeutlich	236·6	101·7	74·8
„ „	nach 15 Min.	„	250·6	115·7	85·1
„ „	nach 1 St.	„	199·5	64·6	47·8
„ „	nach 2 St.	„	196·0	61·1	45·2
„ „	nach 4 St.	etwas deutlicher	188·9	54·0	39·9
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran		sehr deutlich	140·4	5·5	4·0

Wie in den vorhergehenden Fällen vermindert sich auch in diesem für die Mehrzahl der Lösungen der Widerstand bei dem Tode der Membran. Dagegen nimmt der Widerstand mit der Zeit zu bei den Lösungen von $NaCl$, NH_4Cl, $MgSO_4$. Es scheint daher, dass in diesen letzten Fällen während des Lebens der Membran die Permeabilität grösser ist, als während der ersten Momente des spontanen Todes derselben. Es ist auch bemerkenswert, dass dies bei den leichter permeabeln Salzen geschieht ($NaCl$, $r = 29{\cdot}5$; NH_4Cl, $r = 74{\cdot}3$; $MgSO_4$, $r = 74{\cdot}8$).

In allen Fällen jedoch verursacht die Tötung der Membran durch Chloroform starke Zunahme der Permeabilität. Denn für die so getöteten Membranen schwankt r zwischen 2·9 und 9·1.

Wenn man die Werte von r, die sich auf eben eingesetzte Membranen beziehen, zu einer Tabelle zusammengestellt, damit man die Wirkung der verschiedenen Ionen sehen kann, so folgt:

Tabelle 1.

	Cl'	Fl'	SO_4''	C_2O_4''
$Na^·$	29·5	104·5	146·6	—
$K^·$	100·7	—	—	99·5
$NH_4^·$	74·3	—	149·2	—
$Ca^{··}$	87·9	—	—	—
$Mg^{··}$	—	—	74·8	—

Man sieht also: dass $Na^·$ ziemlich leicht durchgeht, wenn es von Cl' begleitet ist, viel weniger leicht in Begleitung von Fl' und noch weniger mit SO_4''. Ähnlich verhält sich $NH_4^·$; $K^·$ durchdringt viel weniger leicht als die beiden vorhergehenden Kationen, sowohl wenn es von Cl', als von C_2O_4'' begleitet ist.

Bei den Anionen sieht man:

dass Cl' leichter durchgeht, wenn es von $Na^·$ begleitet ist, weniger gut mit $NH_4^·$ oder $Ca^{··}$ oder $K^·$; SO_4'' geht leichter durch in Begleitung mit $Mg^{··}$ als mit $Na^·$ oder $NH_4^{··}$.

Darm der Holothurie.

	Minimum	Ω	D	r
$^8/_{10}$-norm. $NaCl$. Temp. 18·5°.				
Ohne Membran	—	11·1	—	—
Mit Membran	deutlich	13·9	2·8	25·2
„ „ nach 30 Min.	„	13·5	2·4	21·6
„ „ nach 2 St. 20 Min.	„	13·7	2·6	23·4
„ „ nach 6 St.	„	13·0	1·9	17·1
„ „ nach 24 St.	„	12·1	1·0	9·0
$^8/_{10}$-norm. $NaFl$. Temp. 18°.				
Ohne Membran	—	16·1	—	—
Mit Membran	undeutlich	23·1	7·0	43·4
„ „ nach 20 Min.	deutlich	19·5	3·4	21·1
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	sehr deutlich	16·5	0·4	2·4
$^8/_{10}$-norm. KCl. Temp. 19°.				
Ohne Membran	—	8·4	—	—
Mit Membran	deutlich	11·2	2·7	32·5
„ „ nach 20 Min.	„	12·0	3·5	41·9
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	sehr deutlich	9·2	0·7	8·8
$^8/_{10}$-norm. NH_4Cl. Temp. 19°.				
Ohne Membran	—	8·7	—	—
Mit Membran	undeutlich	11·1	2·4	27·5
„ „ nach 30 Min.	deutlich	10·3	1·6	19·4
$^8/_{10}$-norm. $^1/_2 Na_2SO_4$. Temp. 19°.				
Ohne Membran	—	15·8	—	—
Mit Membran	undeutlich	22·4	6·6	41·7
„ „ nach 20 Min.	„	20·9	5·1	32·2
„ „ nach 2 St. 30 Min.	deutlich	20·1	4·3	27·1
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	sehr deutlich	17·2	1·4	8·8
$^8/_{10}$-norm. $^1/_2 K_2C_2O_4$.				
Ohne Membran	—	11·3	—	—
Mit Membran	undeutlich	20·8	9·5	83·9
„ „ nach 30 Min.	deutlich	16·7	5·4	47·7
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	sehr deutlich	11·8	0·5	4·4
$^8/_{10}$-norm. $^1/_2 (NH_4)_2SO_4$. Temp. 18·5°.				
Ohne Membran	—	12·0	—	—
Mit Membran	undeutlich	19·2	7·2	59·9
„ „ nach 20 Min.	deutlich	17·7	5·7	47·4
„ „ nach 2 St.	„	16·1	4·1	34·1
Mit einer getöteten Membran	„	15·0	3·0	25·0

	Minimum	Ω	D	r
$^8/_{10}$-norm. $^1/_2$ $CaCl_2$. Temp. 19°.				
Ohne Membran	—	12·2	—	—
Mit Membran	undeutlich	22·7	10·5	85·9
„ „ nach 25 Min.	deutlich	17·2	5·0	40·9
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	„	14·0	1·8	14·7
$^8/_{10}$-norm. $^1/_2$ $MgSO_4$. Temp. 19°.				
Ohne Membran	—	27·2	—	—
Mit Membran	undeutlich	39·1	11·9	43·6
„ „ nach 45 Min.	„	35·6	8·4	30·8
„ „ nach 1 St. 15 Min.	„	34·2	7·0	25·7
„ „ nach 4 St.	deutlich	32·1	4·9	17·9
Mit einer durch Chloroform getöteten Membran	sehr deutlich	27·9	0·7	2·5

Auch in diesem Fall nimmt die Permeabilität der Membran im allgemeinen mit der Zeit zu, also mit dem Absterben der Epithelzellen, und erreicht ein Maximum bei den durch Chloroform getöteten Membranen, so dass letztere gewöhnlich sehr geringen Widerstand leisten.

In Bezug auf die Permeabilität für verschiedene Ionen kann man folgende Schlüsse ziehen, die aus der angefügten Tabelle folgen.

Tabelle 2.

	Cl'	Fl'	SO_4''	C_2O_4''
$Na^{\cdot}$	25·2	43·4	41·7	—
$K^{\cdot}$	32·5	—	—	83·9
$NH_4^{\cdot}$	27·5	—	59·9	—
$Ca^{\cdot\cdot}$	85·9	—	—	—
$Mg^{\cdot\cdot}$	—	—	43·6	—

Das Ion $Na^{\cdot}$ geht leichter durch mit Cl', weniger mit SO_4'', noch weniger mit Fl', und ähnlich verhält sich das Ion $NH_4^{\cdot}$; aber das erste durchdringt die Membran leichter als das zweite.

Ähnlich geht $K^{\cdot}$ viel leichter durch mit Cl' als mit C_2O_4''.

$Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ durchdringen die Membran weniger leicht.

Auf der anderen Seite sieht man, dass Cl' leichter durchgeht als SO_4'', Fl' und C_2O_4'', und die Permeabilität wechselt ebenfalls je nach dem Kation, von dem diese Anionen begleitet sind.

Wir können die Resultate dieser Untersuchungen über die Durchlässigkeit der Membranen folgendermassen zusammenfassen:

Die inerten Membranen (Condon) setzen dem Durchgang der verschiedenen Ionen sehr geringen Widerstand entgegen, und ihre Perme-

abilität ändert sich nicht mit der Zeit, was daher rührt, dass der Aufenthalt dieser Membranen in den Lösungen von Elektrolyten keine Veränderungen im Bau derselben verursacht.

Lebende Membranen, die nur aus einer Bindegewebeschicht bestehen und mit platten Zellen in einer einzigen Schicht ausgekleidet sind (Mesenterium, Pericard), zeigen auch bedeutende Durchlässigkeit, die durch den Tod der Zellen wenig oder nicht verändert wird. Dies rührt daher, dass diese Zellen der serösen Häute nicht bestimmt sind, in Berührung mit Flüssigkeiten zu kommen, die von denen der physiologischen Umgebung der inneren Organe verschieden sind, und auch nicht den Durchgang der einen oder anderen Substanzen zu verhindern oder zu regulieren vermögen. Mit anderen Worten: sie besitzen nicht die Fähigkeit, sich den Kräften zu widersetzen, welche die Wanderungen der Ionen bestimmen, und können sich daher nur wie Diffusionsmembranen verhalten.

Andere lebende Membranen, die aus spezifisch differenzierten Epithelzellen bestehen und bestimmt sind, in Berührung mit verschieden konzentrierten und verschiedene Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten zu leben, verhalten sich auf verschiedene Weise gegen die Elektrolyte und erlauben deren Wanderung durch ihre Zellprotoplasmen mit mehr oder weniger Leichtigkeit. Diese Fähigkeit der Protoplasmen, sich in vielen Fällen dem Wanderungsbestreben der Ionen zu widersetzen oder auch in anderen Fällen den Durchgang zu erleichtern, je nach gewissen physiologischen Notwendigkeiten, die der Funktion entsprechen, zu der die Membranen bestimmt sind, ist eine spezifische Eigenschaft dieser Zellen und verschwindet mit ihrem Tode. So nimmt die Undurchlässigkeit dieser Zellen sehr bedeutend ab, wenn die Membranen spontan (meistens infolge der toxischen Einwirkung der Lösungen, mit denen sie in Berührung gekommen sind) oder infolge der Chloroformdämpfe absterben.

Damit man die Veränderungen der Permeabilität beim Übergange vom Leben zum Tode der die Membran bildenden Zellen besser vergleichen könne, fasse ich in der folgenden Tabelle die Werte von r zusammen, die sich aus den oben angeführten Experimenten ergeben.

Da man, wie die mikroskopische Untersuchung nachweist, keine Veränderung des Baues bei der Tötung dieser Zellen durch Chloroform findet, so liegen Gründe vor zu der Annahme, dass die grössere oder geringere Permeabilität nicht von ihrer Struktur abhängt, sondern von Wirkungen, die die Zellprotoplasmen ausüben, solange sie lebendig sind.

Tabelle 3.

Lösungen von	Harnblase der Schildkröte		Coecum des Kaninchens		Darm der Holothurie	
	Lebende Membran	Durch Chloroform getötete Membran	Lebende Membran	Durch Chloroform getötete Membran	Lebende Membran	Durch Chloroform getötete Membran
$NaCl$	77·5	6·6	29·5	2·9	25·2	9·0
$NaFl$	50·1	2·1	104·5	3·6	43·4	2·4
KCl	57·8	—	100·7	5·0	32·5	8·8
NH_4Cl	87·6	—	74·3	4·9	27·5	—
Na_2SO_4	112·7	4·6	146·6	7·9	41·7	8·8
$K_2C_2O_4$	71·7	4·8	99·5	9·1	83·9	4·4
$(NH_4)_2SO_4$	98·1	5·0	149·2	4·3	59·9	25·0
$CaCl_2$	69·2	4·9	87·9	8·1	85·9	14·7
$MgSO_4$	54·9	—	74·8	4·0	43·6	2·5

Litteraturverzeichnis.

Cohnheim, Die Undurchlässigkeit der Wand der Harnblase: Zeitschr. f. Biologie **23**, 331 (1901).

Cohnheim, Versuche über Resorption, Verdauung und Stoffwechsel von Echinodermen: Zeitschr. f. physiol. Chemie (1) **33**.

Quinton, Perméabilité de la paroi extérieure de l'invertébré marin: Compt. rend. de la Soc. de Biologie 1900, 2. Déc., S. 952.

Frédéricq, Arch. de zool. expérim. (2) **3**, 117.

Bottazzi, Über die Bedingungen des osmotischen Gleichgewichtes bei den Wassertieren: Archiv f. Anat. und Physiol. Physiol. Abtg. Suppl. Bd. 1901.

Bottazzi, Sulle proprieta osmotiche delle Membrane viventi: Atti del Congresso di Fisiologia di Torino 1901.

Ostwald, Elektrische Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände: Diese Zeitschrift **6**, 71 (1890).

Ostwald, Referat über die Arbeiten von Loeb, Gerry und Budgett: Diese Zeitschrift **24**, 532 (1897).

Du Bois-Reymond, Monatsberichte der Berliner Akademie 1856, 395.

Arons, Wied. Ann. **57**, 201 (1896).

Luggin, Zwei weitere Versuche über die Polarisation dünner Metallmembranen: Wied. Ann. **57**, 700 (1896).

Oberbeck, Über das Verhalten dünner Niederschlagsschichten gegen elektrischen Strom: Wied. Ann. **42**, 193 (1891).

Moritz, Über Elektrolyse durch semipermeable Membranen: Diese Zeitschrift **33**, 517 (1900).

Bein, Einige Versuche über die Abhängigkeit der Überführungen von Salzen von der Beschaffenheit der Membranen, welche die Elektrodenlösungen voneinander trennen: Diese Zeitschr. **28**, 439 (1899).

Nernst und Scott, Polarisation an dünnen Metallmembranen: Wied. Ann. **63**, 386 (1897).

Tammann, Über das Leitvermögen von Niederschlagsmembranen: Diese Zeitschr. **6**, 237 (1890).

Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit[1]).

Von

Hans Euler.

Vor kurzer Zeit hat Herr R. Wegscheider meine Arbeiten[2]) über die Theorie katalytischer Reaktionen einer Kritik unterzogen[3]), die offenbar durch einige prinzipielle Missverständnisse veranlasst ist.

Die betreffenden Punkte sollen im folgenden klargelegt werden.

Herr Wegscheider sagt zu Beginn seiner Abhandlung:

„Euler . . . leitet . . . für die Geschwindigkeit der Esterverseifung unter Berücksichtigung der Gegenreaktion (Esterbildung) die Gleichung ab:

$$\frac{dE}{dt} = K\{[CH_3CO][C_2H_5O]\times[H][OH] - [C_2H_5O][H]\times[CH_3CO][OH]\},$$

wo $[CH_3CO]$ u. s. w. die Konzentration der CH_3CO-Ionen u. s. w. bedeuten.

Die erwähnten Konzentrationen treten bei seiner Ableitung in die Gleichung dadurch ein, dass die Gleichungen für die Dissociationsgleichgewichte des Äthylalkohols, des Äthylacetats, der Essigsäure und des Wassers benutzt werden. Indem er diese Gleichgewichtsbedingungen in die Geschwindigkeitsgleichung für die Reaktion zwischen Wasser, Ester, Säure und Alkohol einführt, macht er die Annahme, dass die Gleichgewichtsbedingungen für die vier Dissociationen in jedem Augenblicke erfüllt sind, dass also diese vier Gleichgewichte sich mit unendlich grosser Geschwindigkeit einstellen."

„Euler scheint vorauszusetzen, dass beispielsweise das $[CH_3CO]$ links vom Minuszeichen in der Klammer verschieden sei von dem $[CH_3CO]$ rechts vom Minuszeichen, indem das eine die aus dem Ester, das andere die aus der Säure entstandenen CH_3CO-Ionen bedeuten soll. Diese Voraussetzung ist aber irrig; die $[CH_3CO]$ u. s. w. bedeuten links

---

[1]) Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akadem. Förhandl. 1902, Nr. 2, Stockholm.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3202 (1900). — Öfversigt af Svenska Vet. Akad. Förhandl. 1899, Nr. 4. — Diese Zeitschr. **36**, 641 (1901).

[3]) Sitzungsber. der Akad. d. Wiss. in Wien, mathem.-naturw. Klasse **110**, IIa. — Diese Zeitschr. **39**, 257 (1901),



und rechts vom Minuszeichen in der Klammer die Gesamtkonzentrationen der CH_3CO-Ionen u. s. w. in der Lösung, und haben daher links und rechts vom Minuszeichen denselben Wert. Die Klammer ist also identisch Null, und daher ergiebt sich die Reaktionsgeschwindigkeit gleich Null."

Diese ganze Bemerkung Herrn Wegscheiders wäre vollkommen berechtigt, falls ich wirklich jemals die Annahme gemacht hätte, dass die Dissociationsgleichgewichte sich mit unendlicher Geschwindigkeit einstellen. Dies ist aber keineswegs der Fall, wie aus folgendem hervorgeht:

In der ersten der von Wegscheider citierten Abhandlungen habe ich (S. 3204) zunächst für das Gleichgewicht:

$$\frac{\text{Ester} \times \text{Wasser}}{\text{Säure} \times \text{Alkohol}}$$

in Analogie mit dem Hydrolysationsgleichgewicht eines teilweise hydrolysierten Salzes die Formel gegeben:

$$1 = \frac{K_1\,[\text{Ester}]\,K_4}{K_2\,[\text{Alkohol}]\,K_3\,[\text{Essigsäure}]}.$$

Diese Gleichung kann in folgender Form geschrieben werden:

$$[CH_3CO][C_2H_5O] \times [H][OH] = [C_2H_5O][H] \times [CH_3CO][OH],$$

d. h. Gleichgewicht ist dann eingetreten, wenn das Ionenprodukt der in der einen Richtung reagierenden Körper gleich dem Ionenprodukt der in der anderen Richtung reagierenden Körper ist.

Also mit anderen Worten:

Ist die besprochene Reaktion vollständig abgelaufen, ist also das System der vier Stoffe in die Gleichgewichtslage gekommen, dann sind auch die vier Dissociationsgleichgewichte:

$$\begin{aligned} K_1\,[\text{Ester}] &= [CH_3CO]\,[C_2H_5O], \\ K_2\,[\text{Alkohol}] &= [C_2H_5O]\,[H], \\ K_3\,[\text{Säure}] &= [CH_3CO]\,[OH], \\ K_4 &= [H]\,[OH] \end{aligned}$$

erfüllt [1]).

Ich kann nicht sehen, inwiefern das bis jetzt Gesagte bestritten werden kann, wenn die einfachsten und oft bestätigten Folgerungen der Dissociationstheorie bezüglich der Hydrolyse von Salzen zugegeben

[1]) Bezw. die vier entsprechenden:

$$\begin{aligned} K_1\,[\text{Ester}] &= [CH_3COO]\,[C_2H_5] \\ K_2\,[\text{Alkohol}] &= [C_2H_5]\,[OH] \\ K_3\,[\text{Säure}] &= [CH_3COO]\,[H] \\ K_4 &= [OH]\,[H]. \end{aligned}$$

werden. Die Abhängigkeit des Hydrolysationsgrades der Ester von der Stärke der Säure habe ich experimentell nachgewiesen[1]).

Wenn also Wegscheider in seiner Zusammenfassung (S. 54) sagt: „Die von Euler angenommene Analogie zwischen der Esterverseifung und der Hydrolyse von Salzen besteht nicht," so wäre es sehr erwünscht, dass diese Kritik exakter begründet wird.

2. Aus den gleichen Voraussetzungen, ohne Zuhilfenahme weiterer Annahmen ergiebt sich ferner, dass nur dann, wenn das System ins Gleichgewicht gekommen ist, die vier Dissociationsgleichungen erfüllt sind.

Nach der von mir loc. cit. gegebenen Ableitung ist gerade die Einstellung der vier Dissociationsgleichgewichte dasjenige, was die Reaktion veranlasst; oder, um die, wie mir schien sehr einfache Sache noch weiter zu zergliedern: Das System Ester—Wasser ist, sowie dasjenige Alkohol—Säure instabil, weil die in demselben vorhandenen Ionenkonzentrationen den vier Dissociationsbedingungen nicht genügen. Löse ich ein g-Molekül Ester in Wasser, so hat das Ionenprodukt, sagen wir zur Zeit $t = 0$, also bei der Auflösung den Wert A. Löse ich ein g-Molekül Säure und ein g-Molekül Alkohol in der gleichen Menge Wasser, so kommt zur Zeit $t = 0$ dem Ionenprodukt $[H][OH][CH_3COO][C_2H_5]$ der Wert Z zu. Beide Werte verändern sich so lange, bis jedes der beiden den Wert G erreicht hat, und zwar dann, wenn die ganze Reaktion zu Ende gegangen ist; dann, und nur dann wird:

$$\frac{-dE}{dt} = K\{G - G\} = 0.$$

In jedem Moment während des Reaktionsverlaufes hat $A - Z$ einen endlichen Wert, und es ist:

$$\frac{dE}{dt} = K\{A - Z\},$$

d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Differenz der Ionenprodukte der in den beiden entgegengesetzten Richtungen reagierenden Körper.

Aus der gegebenen Darstellung ergiebt sich direkt die Wirkungsweise eines Katalysators.

Bei dem äusserst geringen Wert, welchen der Dissociationsgrad eines Esters haben muss, und bei dem sehr kleinen Betrag des Produktes $[H] \times [OH]$ wird das gesamte Ionenprodukt ausserordentlich

[1]) Dass nicht nur Salze in dieser Weise behandelt werden können, giebt Herr Wegscheider, Seite 5 loc. cit., selbst zu.

klein. Chlorwasserstoffsäure kann deshalb schon in sehr grosser Verdünnung einen enormen Zuwachs des Ionenproduktes bedingen.

Herrn Wegscheiders letzte Ergebnisse sind um so auffallender, als er einige Wochen vorher sich in vollständiger Übereinstimmung mit meinem Prinzip befand[1]. Der Autor wollte in dieser Arbeit zeigen, dass der Zerfall des Ammoniumnitrits als Ionenreaktion aufgefasst werden kann. Die Spaltung des Salzes NH_4NO_2 in $N_2 + 2H_2O$ wird durch Zusatz eines gleichionigen Salzes katalytisch beschleunigt. Es heisst in der erwähnten Notiz:

Ist im Volum V ein Mol. Ammoniumnitrit aufgelöst, und hat dieses den Dissociationsgrad α, so sind die beiden Ionenkonzentrationen $\frac{\alpha}{V}$ und die Reaktionsgeschwindigkeit unter der Annahme, dass die Ionen reagieren, $\frac{k\alpha^2}{V^2}$, wo k ein Konstante ist. Im Volum V wird dann ausserdem ein Mol. eines gleichionigen Salzes gelöst, wodurch der Dissociationsgrad des NH_4NO_2 auf α' erniedrigt wird.

Die in Molen ausgedrückte Menge der NH_4 oder-NO_2-Ionen, welche aus dem zweiten Salze stammen, sei β. Dann ist die Konzentration jener Ionengattung, welche nur vom Ammoniumnitrit geliefert wird $\frac{\alpha'}{V}$, die Konzentration jener Ionengattung, welche von beiden Salzen geliefert wird, $\frac{\alpha' + \beta}{V}$. Daraus ergiebt sich die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{k\alpha'(\alpha' + \beta)}{V^2}$. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird daher durch den Zusatz des zweiten Salzes zunehmen, wenn $\alpha'(\alpha' + \beta) > \alpha^2$. Das trifft aber jedenfalls zu.

„Nimmt man Ionenreaktion an“, sagt Wegscheider, so . . . „beruht die Beschleunigung wesentlich auf der Vermehrung der Konzentration des einen Ions, welche den verzögernden Einfluss des Rückganges des Dissociationsgrades mehr als aufwiegt“.

Dies deckt sich offenbar mit dem Satz, dass die Katalyse in der Vermehrung einer (oder mehrerer) derjenigen Molekülarten (Ionen) besteht, durch welche die (nicht beschleunigte) Reaktion vor sich geht.

Auf die übrigen Punkte der besprochenen Arbeit Herrn Wegscheiders habe ich hier keine Veranlassung einzugehen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 543 (1901).

II.

In neuester Zeit ist mehrfach wieder versucht worden, die Katalyse durch Zwischenreaktionen zu erklären[1]), und diese Erklärungsweise ist gelegentlich der obigen Beschreibung des Vorganges gegenübergestellt worden[2]). Dazu ist zunächst zu bemerken, dass es sich hier wohl um zwei Darstellungen handelt, die einander keineswegs ausschliessen. Die Frage kann nur sein, welche Darstellung die allgemeinere und die einfachere ist.

Das Gebiet der „negativen Katalyse" lässt sich nun nach Ostwald durch Zwischenreaktionen nicht beschreiben. Wegscheider ist bei seiner Ableitung der katalytischen Reaktionen als „Nebenwirkungen" auf Widersprüche zwischen Thermodynamik und Kinetik gestossen und zu Formeln gelangt, die wirklich nicht praktisch genannt werden können.

Gewiss kann man bei Einführung hinreichender Vereinfachungen auch unter Annahme von Zwischenreaktionen zu Formeln gelangen, die sich mit den Thatsachen decken.

Kehren wir zu unserem obigen Beispiel der Esterzersetzung zurück.

Einer Normallösung von Ester sei 1 Mol. Salzsäure zugesetzt. Es reagieren dann mit den Ionen des sich dissociierenden Esters erstens die Ionen des Wassers; ausserdem reagieren mit den Ionen des Esters noch die Ionen der Salzsäure, unter Bildung von Essigsäure, Alkohol und der entsprechenden Chloride.

Nehmen wir nun an, dass diese beiden Vorgänge den zeitlichen Verlauf der Reaktion bestimmen (d. h., dass der Zerfall der Chloride relativ sehr schnell verläuft), so erhalten wir für den unbeschleunigten Vorgang:

$$\frac{-d\,[\text{Ester}]}{dt} = k\,[\text{Ester}]\,[\text{Wasser}].$$

Für die Reaktion zwischen Salzsäure und Ester ergiebt sich, wenn mit „diss." der dissociierte Anteil bezeichnet wird:

$$\frac{-d\,[\text{Ester}]}{dt} = \varkappa\,[\text{Ester}]\,[\text{Salzsäure}_{\text{diss.}}].$$

Für den Verlauf der beschleunigten Reaktion erhalten wir dann:

$$\frac{-d\,[\text{Ester}]}{dt} = \varkappa\,[\text{Ester}]\left\{[\text{Wasser}_{\text{diss.}}] + \frac{\varkappa}{k}\,[\text{Salzsäure}_{\text{diss.}}]\right\},$$

---

[1]) Siehe z. B. J. Brode, Diese Zeitschr. **37**, 257 (1901).

[2]) W. Ostwald, Über Katalyse. Verhandlungen der deutschen Naturforscherversammlung, Hamburg 1901. Siehe Naturwissenschaftl. Rundschau **16**, 530 (1901).

und wenn $\frac{\varkappa}{k} = K$:

$$\frac{-d\,[\text{Ester}]}{dt} = k\,[\text{Ester}]\left\{[\text{Wasser}_{\text{diss.}}] + K\,[\text{Salzsäure}_{\text{diss.}}]\right\}.$$

Lassen sich in derartigen Fällen die drei Konstanten k, $\varkappa$ und K bestimmen, so ist allerdings ein Beweis für die Existenz einer Zwischenreaktion geliefert. Ein solcher Beweis mag auch gelegentlich wertvolle Aufschlüsse bringen. In Fällen aber, wie der oben erwähnte, dürfte ein solcher Beweis kaum etwas Neues sagen. Dass sich aus den Ionen des Esters und den Chlorionen bei den Zusammenstössen intermediär Chloride bilden, ist nach der kinetischen Theorie der Lösung anzunehmen. Die wesentliche Frage: Welche Stoffe können katalytisch wirken, und wie stark beschleunigen sie, bleibt bei dieser Art der Behandlung aber unbeantwortet.

Referate.

54. I. Gibbssches thermodynamisches Modell. II. Gibbssches thermodynamisches Modell für eine der van der Waalsschen Gleichung gehorchenden Substanz von W. P. Boynton (Phys. Review **10**, 228—233; **11**, 291—303. 1900). In der ersten Abhandlung hebt der Verf. die Schwierigkeiten hervor, denen er bei der Konstruktion eines die Eigenschaften reeller Körper versinnlichenden Modells begegnet ist; in der zweiten wird die Gleichung des Modells ausgedrückt durch das reduzierte Volum, die Energie und Entropie, die als Koordinaten der Fläche dienen. Für den Fall eines dreiatomigen Gases, wie Wasser oder Kohlendioxyd, werden die Rechnungen durchgeführt und das sich ergebende Modell näher ins Auge gefasst. *A. A. Noyes.*

---

55. Die beiden spezifischen Wärmen der Gase von W. P. Boynton (Phys. Review **12**, 353—358. 1901). Der Verf. leitet die Korrektionen ab, die bei der Berechnung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen eines der van der Waalsschen Gleichung gehorchenden unvollkommenen Gases aus der Gaskonstanten, der Schallgeschwindigkeit oder adiabatischer Volumveränderung anzubringen sind.

A. A. Noyes.

---

56. Die mögliche Bedeutung der Veränderlichkeit des Atomvolums von Theodore William Richards (Proc. Amer. Acad. **37**, 3—17. 1901). Der Verf. nimmt an, dass das Verhältnis (P) der einem Körper mitgeteilten Wärmemenge (Cdt) zur hervorgerufenen Volumänderung (dv) die Resultierende der nach innen gerichteten Tendenz darstellt, welche sich der Ausdehnung durch Wärme und andere Ursachen widersetzt; er denkt sich daher dieses Verhältnis als ein angenähertes Mass der Affinität der Teilchen zu einander. In ähnlicher Weise seien die Volumzunahmen, welche eine Reihe von Metallen bei ihrer Verbindung mit einem bestimmten anderen Element (z. B. Sauerstoff oder Chlor) erleiden, ein Mass der relativen ins Spiel kommenden chemischen Affinitäten, vorausgesetzt, dass man den Unterschieden in der Kompressibilität der Metalle selbst Rechnung trägt. Eine Anzahl konkreter Beispiele werden angeführt. Zum Schluss meint der Verf., dass die atomistische Hypothese derart umgeändert werden muss, dass sie auch die kompressiblen Umgebungen (die Atomhüllen) der Zentren der Massenanziehung und Affinität berücksichtigt. *A. A. Noyes.*

---

57. Katalyse und chemische Energie von Oscar Loew (Journ. Phys. Chem. **4**, 657—659. 1900). Der Verf. nimmt zur Erklärung der Wirkung vieler katalytischer Agenzien in ihnen die Existenz von labilen Atomen oder Atomgruppen an, die sich unter dem Einflusse der Wärmeenergie der Umgebung in heftiger oscillierender Bewegung befinden und dadurch den Zusammenhang anderer Verbindungen lockern. *A. A. Noyes.*



58. I. Über das Gleichgewicht chemischer Systeme. II. Über ein Theorem von van der Waals. III. Die fundamentale Gleichung des multiplen Punktes. IV. Über eine Eigenschaft des Druckvolumdiagramms. V. Über die Clapeyronsche Gleichung. VI. Über ein Theorem von Le Chatelier. VII. Über ein Theorem von Roozeboom. VIII. Über eine Verallgemeinerung der Clapeyronschen Gleichung. IX. Über die Phasenregel von Paul Saurel (Journ. Phys. Chem. **5**, 21—65, 137—140, 170—178, 179—181, 256—258, 277—280, 281—283, 393—400, 401—403. 1901). **Über die Verflüssigung eines Gemisches zweier Gase. Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Dampfes** von P. Duhem (Journ. Phys. Chem. **5**, 91—112. 1901). **Eine Klasse von Beziehungen zwischen thermischen und dynamischen Koëffizienten** von George H. Burrows (Journ. Phys. Chem. **5**, 233—238. 1901). **Notiz über die fundamentalen Gleichungen der multiplen Punkte** von J. E. Trevor (Journ. Phys. Chem. **5**, 259—260. 1901). Dies sind Abhandlungen rein mathematischen Inhaltes, die verschiedene Prinzipien des physikalisch-chemischen Gleichgewichts behandeln. *A. A. Noyes.*

---

59. Die Herstellung osmotischer Membranen durch Elektrolyse von H. N. Morse und D. W. Horn (Amer. Chem. Journ. **26**, 80—86. 1901). In dieser vorläufigen Mitteilung wird die folgende Methode zur Herstellung einer osmotischen Membran beschrieben. Eine poröse Batteriezelle wird zuerst von Luft befreit dadurch, dass man sie mit 0·05%iger Kaliumsulfatlösung füllt, in einen dieselbe Lösung enthaltenden Becher eintaucht und einen elektrischen Strom durch die Zelle leitet, bis infolge von Endosmose 300 ccm der Flüssigkeit in die Zelle eintreten. Die Zelle wird darauf mit einer Platinelektrode versehen und in ein anderes Becherglas gestellt, welches eine cylinderförmige Kupferelektrode enthält. Die beiden Elektroden werden nunmehr mit einer Dynamomaschine verbunden, und eine 0·1-normale Kupfersulfatlösung und eine 0·1-normale Ferrocyankaliumlösung werden gleichzeitig in das Becherglas, bezw. in die poröse Zelle eingeschüttet. Die Elektrolyse wird fortgesetzt, bis die Zelle einen sehr hohen Widerstand erlangt. Diese Membranen wurden geprüft durch Auffüllen der Zellen mit Zuckerlösungen und Verbindung mit offenen vertikalen Röhren oder mit geschlossenen Quecksilbermanometern; sie vertragen einen Druck von 4·5 Atmosphären, konnten aber nicht über diesen Punkt hinaus geprüft werden wegen mechanischen Schwierigkeiten, auf die man bei der Herstellung einer dichten Verbindung zwischen Zelle und Manometer stösst. Zur Messung von osmotischen Drucken wurden die Membranen bis jetzt nicht verwendet. *A. A. Noyes.*

---

60. Ein elektrisch geheizter und elektrisch kontrollierter Thermostat von S. W. Young (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 327—330. 1901). Das Bad wird durch Glühlampen geheizt; der sie speisende Strom geht durch einen telegraphischen Taster, in dem derselbe durch einen von einem Regulator kontrollierten Hilfsstrom einer Batterie geschlossen und unterbrochen wird. Der Regulator besteht aus einem cylindrischen Glasgefäss, das oben mit einer Kapillarröhre versehen ist; das Gefäss ist mit Quecksilber gefüllt, welches bei seiner Ausdehnung im kapillaren Teile einen dort eingeführten Draht berührt und auf diese Weise den Strom schliesst. Am Regulator ist ausserdem seitlich ein vertikales Rohr

angebracht, in welchem ein quecksilberdichter Korkstempel gehoben, resp. gesenkt werden kann, wodurch der Regulator auf eine beliebige Temperatur eingestellt werden kann. *A. A. Noyes.*

---

61. Ein automatischer Temperaturregulator von Charles T. Knipp (Phys. Review **12**, 47—49. 1901). Die Bewegung zweier drehbarer Kupfereisen-Thermostaten wird durch ein System von Hebeln vervielfacht und dient zur Annäherung oder Entfernung zweier Platinspitzen gegen-, resp. voneinander. Diese Platinpole befinden sich in einem ein Relais enthaltenden elektrischen Kreise, der den das Bad heizenden Hauptkreis schliesst und öffnet. Es können auf diese Weise Temperaturen von 20—380° bis auf 0·5° konstant gehalten werden.

A. A. Noyes.

---

62. Bemerkung über Bunsens Eiskalorimeter von J. W. Mellor (Journ. Phys. Chem. **4**, 135—136. 1900). Eine einfache Vorrichtung wird beschrieben und durch eine Zeichnung erläutert zur Entfernung der gelösten Luft während der Füllung der äusseren Kammer des Eiskalorimeters. *A. A. Noyes.*

---

63. Mitteilung über einige modifizierte Formen physikalisch-chemischer Messapparate von Allerton S. Cushman (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 482—485. 1901). Die Arrheniussche Leitfähigkeitszelle wird in der Weise modifiziert, dass die die Elektroden tragenden Glasrohre durch Stellschrauben aus Messing, deren Spitzen aus Ebonit bestehen, und die horizontal durch den Rand des (schweren) Ebonitdeckels hindurchgehen, an ihren Stellen gehalten werden. Während auf diese Weise die Elektroden fest in ihren Lagen gehalten werden, können sie doch leicht auf jede beliebige gegenseitige Entfernung gebracht werden. Der Verf. ändert den Ostwaldschen Bürettenkalibrator dadurch ab, dass er die einfache 2 ccm-Marke am oberen Stiel durch eine geaichte Skala ersetzt; man lässt stets 2 ccm, auf der Bürettenteilung abgelesen, in die Pipette eintreten und notiert die Ablesung auf der Pipettenskala. *A. A. Noyes.*

---

64. Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von William Duane (Amer. Journ. of Sc. (4) **11**, 349—356. 1901). Die Abhandlung besteht ausschliesslich aus einer Beschreibung zweier zur Messung der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen geeigneter Apparate. Im ersten unter ihnen geht ein Lichtbündel zuerst durch eine Sammellinse und darauf durch eine prismatische Röhre die in der Diagonalrichtung in zwei keilförmige Abteilungen geteilt ist; die eine Abteilung enthält das Reaktionsgemisch, die zweite ist zum Zweck der Verminderung der Dispersion mit derselben Lösung, in der sich aber die Reaktion bereits abgespielt hatte, gefüllt. Infolge der Änderung des Brechungsindexes wird das Lichtbündel von seiner Lage während des Fortschreitens der Reaktion fortwährend abgelenkt, und diese Lage wird auf einer photographischen Platte, die sich im Brennpunkte befindet und durch ein Uhrwerk gleichmässig bewegt wird, verzeichnet. Für die Konstanthaltung der Temperatur wird nicht gesorgt. Im zweiten beschriebenen Apparat wird das Reaktionsgemisch in eine spiralförmige Röhre gebracht und seine Volumänderung durch die Verschiebung eines

Quecksilberfadens in einer der an der Spirale befestigten Kapillaren gemessen. Die mit den beiden Apparaten für die Geschwindigkeit der Zuckerinversion erhaltenen Konstanten sind sehr unbefriedigend. *A. A. Noyes.*

---

65. Bildungswärme und Konstitution des **Eisennitrids** von G. J. Fowler und Ph. J. Hartog (Journ. Chem. Soc. 1901, 299—301). Verff. lösen Eisennitrid in verdünnter Schwefelsäure. Die Reaktion verläuft nach dem Schema:

$$2\,Fe_2N + 3\,H_2SO_4.aq = 2\,Fe_2SO_4.aq + NH_4HSO_4.aq + {}^1/_2 H_2 + 81{\cdot}56 \text{ Kal.}$$

Unter Benutzung der Berthelotschen Daten für die Bildungswärme von $H_2SO_4.aq$, $FeSO_4.aq$ und $NH_4HSO_4.aq$ berechnen Verff. die Bildungswärme von Eisennitrid zu 3·04 Kal., mit Hilfe der Thomsonschen Zahlen zu 2·43 Kal.

C. Ernst.

---

66. Die Reaktion zwischen Äthylalkohol und Salzsäure von Th. S. Price (Journ. Chem. Soc. 1901, 303—321). Im Anschluss an die Arbeiten von Berthelot und Péan de St. Stilles, Knoblauch, Goldschmidt, Cain u. a. bestimmt Verf. zunächst die Gleichgewichtskonstante $\alpha = \frac{\text{Alkohol.Säure}}{\text{Ester.Wasser}}$ bei 99°, 77° und 76·5°. Bei der Berechnung wurden die aktiven Mengen gleich den Konzentrationen gesetzt. Es ergiebt sich, dass α mit zunehmender HCl-Konzentration abnimmt. Nimmt man ein Anfangsgemisch $C_2H_5OH = 100$ Äquivalentgewicht, $HCl = 32$, so ist $\alpha = 0{\cdot}176$; ist das Anfangsgemisch $C_2H_5OH = 100$, $HCl = 25$, so ist $\alpha = 0{\cdot}230$. Mit zunehmender Temperatur nimmt α ab (vergl. Villiers und Cain).

Die nach der van't Hoffschen Formel berechnete Reaktionswärme schwankt zwischen 6475 und 8500 Kal. Die Geschwindigkeitskonstante berechnet sich, unter der Annahme, dass die Reaktion durch die Säure proportional ihrer Konzentration katalytisch beschleunigt wird, gleich gut, sowohl wenn man die beiden entgegengesetzten Reaktionen in Betracht zieht, als wenn man die inverse Reaktion vernachlässigt. Eine Erhöhung der Temperatur um 22° steigert die Geschwindigkeit um das Sieben- bis Achtfache. *C. Ernst.*

---

67. Eine neue Methode zur Bestimmung der hydrolytischen Dissociation von R. C. Farmer (Journ. Chem. Soc. 1901, 863—870). Bisher wurde die hydrolytische Dissociation eines Salzes durch die Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters oder durch die sehr ungenaue Methode der Leitfähigkeitsänderung bestimmt. Die Methode der Verseifungsgeschwindigkeit ist namentlich dann nicht anwendbar, wenn die in Frage kommende Base, resp. Säure schwer löslich ist. Für diese Fälle schlägt Verf. vor, die Hydrolyse aus der Verteilung der Base, resp. Säure zwischen zwei Lösungsmitteln, von denen das eine nur ein Spaltungsprodukt löst, zu berechnen.

Man bestimmt die Verteilung des Hydroxyazobenzols zwischen Benzol und Wasser. Darauf wird eine wässerige Lösung des Baryumsalzes von Hydroxyazobenzol mit Benzol geschüttelt und die im Benzol gelöste Menge der freien Säure gewichtsanalytisch bestimmt, woraus sich der Grad der Hydrolyse berechnen lässt. Die Resultate stimmen gut mit dem Arrheniusschen Verdünnungsgesetz überein:



Verdünnung	Hydrolyse in Prozenten	$\frac{x^2}{(1-x)v}$ = konstant
32	0·90	25.10—7
32	0·92	26
50	1·07	23
50	1·10	24
64	1·26	25
64	1·21	23
80	1·33	22
80	1·32	22
100	1·65	25
100	1·65	28
		Mittel 24·3.10—7

C. Ernst.

---

68. **Die kolloide Form des Piperins, mit besonderer Rücksicht auf dessen Refraktion und Dispersion** von H. G. Madan (Journ. Chem. Soc. 1901, 922—927). Verf. weist u. a. auf den grossen Brechungsexponenten $\vartheta = 1{\cdot}684$ und den ausserordentlich grossen Dispersionskoëffizienten $= 0{\cdot}143$ des amorphen Piperins hin.

C. Ernst.

---

69. **Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösungen,** Teil I, von E. P. Permann (Journ. Chem. Soc. 1901, 718—725). Es werden nach einer statischen Methode die Dampfdrucke wässeriger Ammoniaklösungen gemessen:

NH_3-Gehalt in Prozenten	Dampfdruck 61·3°	46·4°	34·4°	20°	0°
0	158 mm	77 mm	40 mm	17 mm	5 mm
2·5	248	122	71	32	13
5·0	345	178	104	48	20
7·5	448	240	143	70	28
10·0	567	313	187	93	35
12·5	699	394	237	118	45
15·0	856	488	297	151	58
17·5	1035	597	369	190	75
20·0	1248	731	450	235	93
22·5	1500	879	549	291	117
25·0	1842?	1050	672	360	145
27·5	—	1248	813	439	181
30·0	—	1487	970	535	220
32·5	—	1777	1154	656	264
35·0	—	—	1374	—	313

C. Ernst.

---

70. **Einfluss von Natriumsulfat auf den Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösung** von E. P. Permann (Journ. Chem. Soc. 1901, 725—729). Es wurde Na_2SO_4 bis zur Sättigung zu wässeriger Ammoniaklösung gesetzt und die dadurch bewirkte Zunahme des Dampfdrucks gemessen. *C. Ernst.*

---

71. Der Einfluss einer heterocyklischen Gruppe auf das Drehungsvermögen; die Äthyl- und Methylester der Dipyromucylweinsäure von P. F. Frankland und F. W. Aston (Journ. Chem. Soc. 1901, 511—520). An der Hand der Messungen von Frankland, Macgregor, Patterson, Wharton, McCrae u. a. weisen Verff. auf den qualitativen und quantitativen Unterschied der Drehung bei den Estern einerseits der aliphatischen, andererseits der aromatischen Säuregruppen hin. Es soll untersucht werden, ob andere cyklische Gruppen ausser dem Benzolring ähnliche Drehung bewirken. Eine verbesserte Methode zur Darstellung von Pyroschleimsäure wird beschrieben und das Drehungsvermögen der in der Überschrift genannten Ester bestimmt. *C. Ernst.*

---

72. Eine neue Methode zur Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässeriger Lösung von B. D. Steele (Journ. Chem. Soc. 1901, 414—429). Die vom Verf. beschriebene Methode beruht, wie die Massonsche, auf der Verschiebung einer Grenzfläche. Sie ist aber von allgemeiner Anwendbarkeit, weil bei derselben keine gefärbten Indikatoren nötig sind. Bedingung für die Indikatoren ist nur, dass die Ionen derselben sich langsamer bewegen als die zu messenden Ionen. .

Die Methode besteht darin, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit zwischen zwei das Indikatorion enthaltende Wände von Gelatine bringt. Schaltet man den Strom ein, so folgt das Kation des Indikators dem Kation der Lösung und das Indikatoranion dem Anion der Lösung. Die Grenze lässt sich selbst bei Lösungen von so geringem Dichteunterschied wie $^1/_2$ normale Chlorkalium- und $^1/_2$-normale Kaliumacetatlösung sehr scharf durch die verschiedene Lichtbrechung der Lösungen feststellen. Es wurden auch die absoluten Geschwindigkeiten einiger Ionen berechnet. Ein Vergleich mit den Kohlrauschschen Zahlen gab gute Übereinstimmung. *C. Ernst.*

---

73. Der Einfluss des Rohrzuckers auf die Leitfähigkeiten von Lösungen von Kaliumchlorid, Chlorwasserstoffsäure und Kalilauge mit dem Nachweis einer Salzbildung im letzten Fall von C. J. Martin und Orme Masson (Journ. Chem. Soc. 1901, 707—714). Bekanntlich lassen sich Saccharate von der Zusammensetzung $C_{12}H_{21}O_{11}K$ im festen Zustande darstellen. Es soll untersucht werden, ob dieselben auch in wässeriger Lösung beständig sind, und ob sie elektrolytisch leiten. Ist letzteres der Fall, so wird man Zucker als eine sehr wenig dissociierte Säure auffassen, die jedoch unter dem Einfluss stark positiver Ionen negative bilden kann. Zunächst wurde der Einfluss des Zuckers auf eine $^1/_{10}$-n. KCl- und eine $^1/_{10}$-n. HCl-Lösung untersucht. Mit der Zuckerkonzentration wurde bis 2·0-n. hinaufgegangen. In beiden Fällen nimmt die Leitfähigkeit mit zunehmender Zuckerkonzentration ab. Es lässt sich der Einfluss derselben nach dem Vorgange von Arrhenius durch die Formel $l = l_0 (1 - ax)$ darstellen, wo l_0 die Leitfähigkeit ohne Zusatz, x der Zuckergehalt, a eine Konstante ist. Die Abnahme der Leitfähigkeit erklärt sich aus der Zunahme der inneren Reibung. Fügt man wachsende Zuckermengen zu einer $^1/_{10}$-n. KOH-Lösung, so nimmt die Leitfähigkeit zuerst sehr viel rascher ab als bei obigen Lösungen, bis alles Kaliumhydroxyd in das Saccharat und dessen Ionen verwandelt ist (bei ca. 0·4-n. Zucker), bei grösserer Konzentration macht sich nur noch der Viskositätseffekt geltend. *C. Ernst.*



74. **Die unmittelbare Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff II** von W. A. Bone und D. S. Jordan (Journ. Chem. Soc. 1901, 1042—1063). Verff. haben die früher beschriebene (Journ. Chem. Soc. 1897, 41, Ref. diese Zeitschr. **23**, 563) experimentelle Anordnung beibehalten. Die gebildeten Gase werden einerseits durch Diffusion, andererseits durch Verflüssigung und darauffolgende fraktionierte Destillation getrennt. Bei 1200° entsteht nur Methan neben dem Wasserstoff. Im elektrischen Bogen entsteht 7—8 % Acetylen, 1·25 % Methan und 0·75 % Äthan. Verff. glauben, dass Acetylen und Äthan direkt aus Kohle und Wasserstoff gebildet werden, nicht sekundär aus Methan. Es stellt sich wohl ein von den ursprünglich vorhandenen Konzentrationen der Komponenten unabhängiger Gleichgewichtszustand ein. *C. Ernst.*

---

75. **Der Einfluss der Lösungsmittel auf die Drehung der optisch-aktiven Verbindungen.** II. Teil. **Einfluss von Isobutylalkohol und von sekundärem Oktylalkohol (Methylhexylkarbinol) auf Weinsäureäthylester** von T. S. Petterson (Journ. Chem. Soc. 1901, 477—493). Die Abhandlung bringt weitere Versuche in der früher (Journ. Chem. Soc. 1901, 167; diese Zeitschr. **37**, 632) angegebenen Richtung. Es wurde die Drehung von Weinsäureäthylester in Isobutyl- und Oktylalkohol gemessen. Wie früher zeigt sich auch hier eine Verminderung des Drehungsvermögens, und zwar eine grössere bei dem Lösungsmittel mit grösserem Molekulargewicbt. Verf. sucht eine Beziehung zwischen dem Lösungsvolum und dem Einfluss der Drehung nachzuweisen. *C. Ernst.*

---

76. **Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung.** Teil. II. **Das Absorptionsvermögen verdünnter Lösungen von Alkalisalzen** von H. M. Dawson und J. McCrae (Journ. Chem. Soc. 1901, 493—511). Verff. untersuchen die Abhängigkeit des Verteilungskoëffizienten des Ammoniaks zwischen Wasser und Chloroform von der Ammoniakkonzentration und die Änderung desselben durch Zusatz von Alkalisalzen zur wässerigen Phase. Aus ihren früheren Versuchen (Journ. Chem. Soc. 1900, 1230), sowie aus den von Hantzsch und Seebald (diese Zeitschr. **30**, 258) mitgeteilten, hatte sich ergeben, dass der Verteilungskoëffizient des Ammoniaks zwischen Wasser und Chloroform unabhängig von der Ammoniakkonzentration ist. Nach den vorliegenden genaueren Messungen gilt dies bei 20° nur für geringere als 0·5 normale Konzentrationen (in der wässerigen Phase). Bei grösseren Konzentrationen nimmt der Verteilungskoëffizient fast linear ab mit zunehmender Konzentration.

Es folgen Versuche über den Einfluss von Alkalisalzen. Mit Ausnahme von Lithiumchlorid, Ammoniumbromid und Natriumjodid vermindert Salzzusatz den Absorptionskoëffizienten des Wassers. Die Änderung des Verteilungskoëffizienten ist der Salzkonzentration proportional, also $\frac{k-k'}{n}$ = konstant, wo k' der Verteilungskoëffizient mit Salzzusatz, k der des reinen Wassers und n der Salzgehalt in Molen ist. Ausnahmen bilden Ammoniumsalze und Hydroxyde. Der Salzgehalt wurde zwischen 0·4- und 1·0-norm. variiert. Den Mittelwert δ der für die verschiedenen Konzentrationen eines jeden Salzes gefundenen Konstanten bezeichnen Verfasser als die „äquivalente Änderung des Verteilungskoëffizienten“.

Die Änderung des Verteilungskoëffizienten setzt sich additiv aus zwei Werten

zusammen, von denen der eine nur vom Anion, der andere nur vom Kation abhängt, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Kalium-		Natrium-		Ammonium-		Lithium-
Jodid	1·0	(1·3)	— 0·3				
Bromid	2·1	(1·1)	1·0	(1·3)	— 0·3		
Nitrat	2·8	(1·1)	1·7	(1·1)	0·6		
Chlorid	3·2	(1·2)	2·0		0·9	(2·6)	— 1·5
Chlorat	3·3	(1·1)	2·2				
Oxalat	5·7						
Sulfat	6·2	(1·1)	5·1	(0·9)	4·2?	(2·0)	2·2
Carbonat	7·2	(1·1)	6·1				
Hydroxyd	8?		6·6?				

Die in Klammern eingeschlossenen Zahlen sind die Differenzen der δ-Werte in den Horizontalreihen. Die Erhöhung des Absorptionskoëffizienten durch Lithiumchlorid, Ammoniumbromid und Natriumjodid schreiben Verfasser der Komplexbildung zu.

Nichtelektrolyte, Harnstoff und Rohrzucker verschieben den Verteilungskoëffizienten ebenfalls zu Gunsten des Chloroforms. *C. Ernst.*

---

77. Die Zersetzung von Chloraten. Teil IV. **Die vermeintliche mechanische Erleichterung der Zersetzung des Kaliumchlorats** von W. H. Sodeau (Journ. Chem. Soc. 1901, 939—943). Nach Angabe von Veley (Phil. Trans. 1888 (A), 270) soll ein Zusatz von 1% Baryumsulfat die Zersetzung von Kaliumchlorat um das 500fache beschleunigen. Derselbe hatte daraus geschlossen, dass fein verteilte chemisch inaktive Stoffe die Zersetzung des Chlorats immer beschleunigen. Verf. wiederholt den Versuch, findet aber nach Zusatz von 1% Baryumsulfat nur eine Beschleunigung von 16%, die sich durch Bildung von Baryumchlorat und daraus resultierende Zersetzungserleichterung erklären lässt. Eine durch chemisch unwirksame fein zerteilte Stoffe bewirkte Erleichterung hält Verf. für experimentell nicht erwiesen und, falls vorhanden, nicht für ausreichend zur Erklärung der Einwirkung der Oxyde von Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer. Letztere scheinen daher nur chemisch zu wirken. *C. Ernst.*

---

78. Optisch-aktive Dimethoxybernsteinsäure und ihre Derivate von T. Purdie und J. C. Irvine (Journ. Chem. Soc. 1901, 957—971). Verff. untersuchen die Drehung von Dimethoxybernsteinsäure und ihrer Methyl-, Äthyl- und Propylester, sowie ihrer Natrium-, Baryum-, Calcium- und Zinksalze. Dimethoxybernsteinsäure ist krystallisiert, F. P. 151°; in wässerigen Lösungen von verschiedenen Konzentrationen ist $[\alpha]_D^{20^\circ} = +72{\cdot}28^\circ$ bis $76{\cdot}63^\circ$, in Aceton $[\alpha]_D^{20^\circ} = +89{\cdot}29^\circ$ bis $95{\cdot}80^\circ$. Methylester, F. P. 51° $[\alpha]_D^{60^\circ} = +82{\cdot}52^\circ$. Äthylester $[\alpha]_D^{20^\circ} = +89{\cdot}96^\circ$, $[\alpha]_D^{60^\circ} = 85{\cdot}39^\circ$. Propylester $[\alpha]_D^{20^\circ} = +84{\cdot}92^\circ$, $[\alpha]_D^{60^\circ} = +81{\cdot}06^\circ$. Ferner wurden die optische Aktivität des Diamids und der oben angeführten Salze untersucht.

Verff. diskutieren gewisse Regelmässigkeiten in den Beziehungen der Drehung von Mono- und Dialkyloxybernsteinsäureester und ihrer Salze. *C. Ernst.*

---

79. Der Einfluss von Lösungsmitteln auf das Drehungsvermögen von Dimethoxybernsteinsäureestern und Weinsäureestern von T. Purdie und W. Barbour (Journ. Chem. Soc. 1901, 971—981). Um den Einfluss der Lösungsmittel auf die Drehung der Weinsäureester und ihrer alkylierten Derivate, der Dimethoxybernsteinsäureester, festzustellen, bestimmen Verfasser das Rotationsvermögen von Methyl-, Äthyl- und Propyldimethoxybernsteinsäureester in Wasser, Benzol und Methylalkohol bei verschiedenen Konzentrationen. Damit werden die Drehungen der entsprechenden Weinsäureester verglichen. Das Drehungsvermögen der ersteren Ester wird im allgemeinen weniger durch das Lösungsmittel beeinflusst als dasjenige der letzteren, und fast immer ist die Wirkung entgegengerichtet. Ferner zeigt sich, dass die Richtung der Einwirkung eines Lösungsmittels auf die Drehung der Glieder einer homologen Reihe oft mit ansteigender Reihe umkehrt.

Aus Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol, Wasser und Äthylendibromid nach der Gefriermethode ergiebt sich, dass eine Anhäufung disymmetrischer Moleküle keine wichtige Rolle bei dem Einfluss der Lösungsmittel auf die Drehung spielt.

Zum Schluss werden die von Patterson vermuteten Beziehungen zwischen Drehung und „Lösungsvolum“ einer Prüfung unterzogen; sie können nicht bestätigt werden. *C. Ernst.*

---

80. Metall-Ammoniakverbindungen in wässeriger Lösung. Teil III. **Salze der alkalischen Erdmetalle** von H. M. Dawson und McCrae (Journ. Chem. Soc. 1901, 1069—1072). Aus den Verteilungskoëffizienten von Ammoniak zwischen wässerigen Lösungen der Salze des Calciums, Baryums und Strontiums schliessen Verff., dass Calciumionen in so grossem Masse komplexe Ammoniakionen bilden, dass die rein physikalische Erniedrigung des Absorptionskoëffizienten durch den Salzzusatz verdeckt wird durch die Komplexbildung. Diese letztere Eigenschaft ist viel geringer bei den Strontiumionen, am geringsten beim Baryumion.

C. Ernst.

Druckfehlerberichtigungen.

Zu Band **39**, 6. Heft dieser Zeitschrift (Autoren-Register).

Auf Seite 723 sind die Wörter „Cimento N.“ zu streichen und dafür an geeigneter Stelle zu registrieren: Batelli, A., Gesetz von Boyle etc.

Auf Seite 723 muss es heissen: Bruni und Berti, Stickstoffperoxyd statt Stickstoffoxyd.

Auf Seite 726 muss statt des Eigennamens des Verf. „Giacomo“ an geeigneter Stelle registriert werden: Ponzio, G., Einwirkung von Stickstofftetroxyd etc.

Auf Seite 739 muss es heissen: Zunio, V., statt Zunino.

Zu Band **40**, 1. Heft dieser Zeitschrift (Abhandlung Mittasch).

Seite 21 und Seite 23 muss es heissen:

$$K = \frac{(p_0 - P)^4}{27\,(1 + \alpha\vartheta)^3\,(4P - p_0)}.$$

Auf Seite 82 ist zu lesen:

$$[K] = \frac{C_{Ni} \cdot C_{CO}^4}{C_{Ni(CO)_4}}.$$

In Referat 26, Seite 118, muss es heissen: Cottrell, F. G., statt Coutrell.

Über die antiseptische Funktion des *H*-Ions verdünnter Säuren.

Von

Dr. **Manfred Bial.**

(Mit 12 Figuren im Text.)

Der erste, welcher die Giftwirkung toxischer Substanzen in Beziehung zu ihrem Dissociationszustand setzte, war Dreser[1]). Er sprach die Vermutung aus, dass die grössere oder geringere Schädlichkeit einiger *Hg*-Verbindungen für die lebendige Zelle abhängig wäre von ihrem grösseren oder minderen Gehalt an wirksamen *Hg*-Ionen. Da in einigen Versuchen über die Entwickelungshemmung der Hefezellen durch verschiedene *Hg*-Salze sich ebenfalls ein gewisser Parallelismus der Giftwirkung zu dem Dissociationszustand dieser Salze zeigte, so eröffnete Dreser mit seiner Vermutung einen weiten Ausblick auf die Mechanik der antiseptischen Wirkung. Es hat denn auch kurz darauf die Idee eine umfassende Durchprüfung seitens Paul und Krönig[2]) gefunden. Diese Autoren wählten als Kriterium der antiseptischen Wirkung die Abtötung von Milzbrandsporen durch eine Reihe von Desinficientien; sie gelangten dabei zu Resultaten, welche nicht eindeutig im Sinne der Dreserschen Theorie zu verwerten waren. Gegen dieselbe sprach zunächst das Verhalten der *Ag*-Salze, deren Wirksamkeit nicht in Beziehung zu ihrem Gehalt an *Ag*-Ionen zu bringen war: auch bei der Untersuchung der Säuren ergab sich, dass zwar eine Anzahl hinsichtlich ihrer Desinfektionskraft in eine Reihe entsprechend ihrem Dissociationsgrad zu stellen war, andere aber fielen aus dieser Reihe heraus.

Dagegen schien besonders die Beobachtung bei den *Hg*-Salzen der Theorie günstig zu sein. Denn 1) die einzelnen Salze entfalteten stärkere oder geringere Desinfektionswirkung je nach ihrem Gehalt an *Hg*-Ionen. 2) Am einzelnen Salz, dem $HgCl_2$, gelang es, dessen Aktivität erheblich

---

[1]) Archiv für experimentelle Pathologie **32**.

[2]) Diese Zeitschr. **21,** 414 (1896).

herabzusetzen, wenn sein *Hg*-Ionengehalt durch gleichzeitigen *NaCl*-Zusatz vermindert wurde. Bestätigt wurden einige dieser Beobachtungen durch gleichzeitige und unabhängige Versuche von Scheuerlen und Spiro[1]). Fügt man nun noch hinzu, dass Versuche von Stevens[2]) und Clark[3]) über die Entwickelung von Schimmelpilzen in verschiedenen Desinfektionslösungen keine durch die Ionentheorie zu erklärende Gesetzmässigkeit ergaben, dann scheint die Reihe der Arbeiten vollzählich, welche man mit der Frage nach dem physikalisch-chemischen Mechanismus der antiseptischen Wirkung gewöhnlich in Verbindung bringt.

Nun habe ich schon im Jahre 1896 Versuche publiziert[4]), die den Mechanismus der antiseptischen Wirkung für den Hefepilz betreffen und deshalb eine Zugehörigkeit zu diesem Gebiete beanspruchen dürfen. Dieselben enthalten das Material zu einer physikalisch-chemischen Deutung völlig und fordern dieselbe sogar heraus, da sie eine Beeinflussung der Desinfektionskraft von *HCl* durch *NaCl* nachwiesen. Diese Experimente im Verein mit neuerdings ausgeführten haben zu Betrachtungen über die Abhängigkeit der antiseptischen Wirkung verdünnter Säuren von ihrem Dissociationszustand geführt, wobei sich dann eine weitgehende Möglichkeit, die physikalisch-chemischen Gesetze und Vorstellungen auf den biologischen Prozess der antiseptischen Giftwirkung anwenden zu können, herausgestellt hat. Die Möglichkeit aber, zu diesem, dem Ziel der biologischen Forschung sich nähernden Vorgehen, ergiebt sich so selten, dass es auch dem physikalischen Chemiker von Interesse sein dürfte, Anwendungsgelegenheiten der von ihm gefundenen Gesetze kennen zu lernen; und deshalb erlaube ich mir, dem Leserkreis dieser Zeitschrift den Bericht über meine Versuche zu unterbreiten.

Versuchsanordnung.

Die Versuche, welche dem Studium der Entwickelungshemmung des Hefepilzes dienten, wurden ausgeführt, indem die passend hergestellten Mischungen in Moritz-Ewaldsche Gärungsröhren gebracht wurden. Dieselben bestehen, wie beigefügte Abbildung zeigt, aus Glasröhren, welche durch einen Gummistopfen verschliessbar sind; letzterer ist durchbohrt und trägt ein U-förmiges Glasröhrchen, dessen einer

---

[1]) Münchner mediz. Wochenschrift 1897.

[2]) Botanic. Gazette **26**, 377.

[3]) Botanic. Gazette **28**, 289.

[4]) Über den Mechanismus der Gasgärungen im Magensaft: Berliner Klinische Wochenschr. 1896 Nr. 3 und Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakol. 38 (1896).

Schenkel in die Röhre hereinreicht, während der andere nach aussen mündet. Die Gärmischung wird in die Röhre eingefüllt, dann der Gummistopfen aufgesetzt, die ganze Röhre umgedreht, so in den Brütofen gebracht und dort 15 Stunden bei einer Temperatur von 38° gehalten. Tritt Gärung ein, dann sammelt sich das Gas in der Röhre; die dadurch verdrängte Flüssigkeit kann durch den nach aussen reichenden Schenkel der U-Röhre ablaufen. Die Gärmischungen wurden in Bechergläsern vorher durch Mischen der einzelnen Bestandteile mit Pipette und Bürette hergestellt; auch die Hefe wird aus einer wässerigen Suspension mittels Pipette zugegeben; die Hefesuspension wird bereitet, indem die für alle Versuchsröhren nötige Menge abgewogen und mit etwas Wasser zu einem dicken Brei angerührt und darauf mit mehr Wasser verdünnt wird. Die mit der Pipette dann abgemessenen Quanten enthalten in ausreichender Genauigkeit gleiche Hefemengen. Die Intensität der erfolgten Gärung, deren reziproker Wert also der eingetretenen Entwickelungshemmung durch antiseptische Zusätze entspricht, musste durch Bestimmung der gebildeten CO_2-Menge erfolgen; da es sich aber in meinen Versuchen um sehr hochgradige Differenzen handelte, so erwies es sich als genügend, diese Messung vorzunehmen, indem ich einen Massstab mit Skala an die untereinander völlig gleichen Gärungsröhren von 60 ccm Inhalt anlegte und so das Volum der Gasmenge ablas. Dann sind die Ausdrücke: Gärungsintensität = 0, 5/60, 10/60 Röhre etc. leicht verständlich. Das Kriterium dafür, dass der ganze Modus eine hinreichende Genauigkeit bot, sehe ich darin, dass in gleicher Zeit gleiche Gärmischungen auch zu gleichen Gärintensitäten führten oder nur sehr geringfügige, bei biologischen Versuchen eben unvermeidliche Differenzen zeigten; Differenzen, welche jedenfalls garnicht in Betracht kamen denen gegenüber, welche aus Verschiedenheiten der Versuchsbedingungen resultierten.

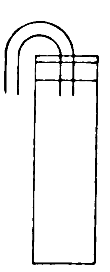


Fig. 1.

Die Überlegungen, welche sich an die Beobachtung der Desinfektionswirkung einer Säure knüpfen, werden von vornherein in eine bestimmte Richtung gedrängt, dadurch, dass diese antiseptische Kraft in mehr oder minder hohem, jedenfalls in deutlichem Grade allen, auch stark verdünnten Säuren gegenüber dem Hefepilz zukommt. Es ist offenbar diese Eigenschaft auch mit dem Säurecharakter verknüpft. Die gemeinsame und charakteristische Qualität der Säuren aber ist ihre

Fähigkeit, freie *H*-Ionen in ihren Lösungen zu bilden; und so wirft sich sofort die Frage auf: Hängt die antiseptische Wirkung verdünnter Säuren mit ihrem Gehalt an *H*-Ionen zusammen? Ich verglich deshalb eine Reihe verschieden stark dissociierter Säuren in ihrer antiseptischen Wirkung auf den Hefepilz und stellte fest, bei welcher Molekularkonzentration die teilweise und völlige Hemmung der Gärung erfolgte. Es folgen nun die Versuchsprotokolle:

In allen nachfolgenden Versuchen der Arbeit betrug der Hefegehalt jeder Röhre, wenn nicht ausdrücklich ein anderer vermerkt ist, 0·25 g, der Traubenzuckergehalt 1·5 % und das Volum der Gärmischung 60 ccm.

Versuch 1.

Vergleich von HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, $CH_3.COOH$.

								Röhre
Röhre	1	enthaltend	0·00083-norm.		HCl	zeigt	Gärintensität:	57/60
"	2	"	0·00166	"	"	"	"	20/60
"	3	"	0·0025	"	"	"	"	3/60
"	4	"	0·0033	"	"	"	"	2/60
"	5	"	0·005	"	"	"	"	0
"	6	"	0·0066	"	"	"	"	0
"	7	"	0·00083	"	H_2SO_4	"	"	55/60
"	8	"	0·00166	"	"	"	"	30/60
"	9	"	0·0025	"	"	"	"	5/60
"	10	"	0·0033	"	"	"	"	2/60
"	11	"	0·005	"	"	"	"	0
"	12	"	0·0066	"	"	"	"	0
"	13	"	0·00083	"	H_3PO_4	"	"	56/60
"	14	"	0·00166	"	"	"	"	56/60
"	15	"	0·0033	"	"	"	"	20/60
"	16	"	0·005	"	"	"	"	12/60
"	17	"	0·0066	"	"	"	"	3/60
"	18	"	0·0083	"	"	"	"	2/60
"	19	"	0·01	"	"	"	"	0
"	20	"	0·016	"	$CH_3.COOH$	"	"	57/60
"	21	"	0·025	"	"	"	"	56/60
"	22	"	0·033	"	"	"	"	55/60
"	23	"	0·05	"	"	"	"	3/60
"	24	"	0·066	"	"	"	"	0

Versuch 2.

Vergleich von HCl und HNO_3 zu $CH_3.COOH$.

Röhre	1	enthaltend	0·00166-norm.		HCl	ergiebt	Gärintensität:	25/60
"	2	"	0·00166	"	"	"	"	23/60
"	3	"	0·0033	"	"	"	"	4/60
"	4	"	0·0033	"	"	"	"	4/60

Röhre	5	enthaltend	0·0041-norm.		HCl	ergiebt	Gärintensität:	3/60
„	6	„	0·0041	„	„	„	„	4/60
„	7	„	0·005	„	„	„	„	2/60
„	8	„	0·005	„	„	„	„	0
„	9	„	0·0066	„	„	„	„	0
„	10	„	0·0066	„	„	„	„	0
„	11	„	0·00166	„	HNO_3	„	„	22/60
„	12	„	0·0033	„	„	„	„	6/60
„	13	„	0·0041	„	„	„	„	2/60
„	14	„	0·005	„	„	„	„	0
„	15	„	0·0066	„	„	„	„	0
„	16	„	0·016	„	$CH_3.COOH$	„	„	43/60
„	17	„	0·016	„	„	„	„	40/60
„	18	„	0·033	„	„	„	„	5/60
„	19	„	0·033	„	„	„	„	7/60
„	20	„	0·05	„	„	„	„	4/60
„	21	„	0·05	„	„	„	„	2/60
„	22	„	0·066	„	„	„	„	2/60
„	23	„	0·066	„	„	„	„	0

Versuch 3.

Vergleich zwischen HNO_3 und $CCl_3.COOH$.

Röhre	1	enthaltend	0·00166-norm.		HNO_3	ergiebt	Gärintensität:	18/60
„	2	„	0·0025	„	„	„	„	6/60
„	3	„	0·0033	„	„	„	„	5/60
„	4	„	0·005	„	„	„	„	3/60
„	5	„	0·0066	„	„	„	„	0
„	6	„	0·00166	„	$CCl_3.COOH$	„	„	20/60
„	7	„	0·0025	„	„	„	„	5/60
„	8	„	0·0033	„	„	„	„	5/60
„	9	„	0·005	„	„	„	„	4/60
„	10	„	0·0066	„	„	„	„	4/60
„	11	„	0·0083	„	„	„	„	0
„	12	„	0·01	„	„	„	„	0
„	13	„	0·012	„	„	„	„	0
„	14	„	0·016	„	„	„	„	0

Versuch 4.

Vergleich von HCl und $COOH.COOH$.

Röhre	1	enthaltend	0·00083-norm.		HCl	ergiebt	Gärintensität:	56/60
„	2	„	0·00083	„	„	„	„	57/60
„	3	„	0·00166	„	„	„	„	20/60
„	4	„	0·00166	„	„	„	„	24/60
„	5	„	0·0033	„	„	„	„	3/60
„	6	„	0·0033	„	„	„	„	4/60
„	7	„	0·005	„	„	„	„	2/60
„	8	„	0·005	„	„	„	„	3/60



Röhre	9	enthaltend	0·0066-norm.	HCl	ergiebt	Gärintensität:	2/60
"	10	"	0·0066 "	"	"	"	0
"	11	"	0·005-norm.	$COOH.COOH$	"	"	10/60
"	12	"	0·0066 "	"	"	"	8/60
"	13	"	0·01 "	"	"	"	0
"	14	"	0·012 "	"	"	"	0

Versuch 5.

Vergleich von $COOH.COOH$ und H_3PO_4.

Röhre	1	enthaltend	0·00166-norm.	H_3PO_4	ergiebt	Gärintensität:	56/60
"	2	"	0·0033 "	"	"	"	40/60
"	3	"	0·0066 "	"	"	"	20/60
"	4	"	0·0083 "	"	"	"	10/60
"	5	"	0·01 "	"	"	"	10/60
"	6	"	0·012 "	"	"	,	5/60
"	7	"	0·005 "	$COOH.COOH$	"	"	12/60
"	8	"	0·0066 "	"	"	"	5/60
"	9	"	0·0083 "	"	"	"	4/60
"	10	"	0·01 "	"	"	"	2/60
"	11	"	0·012 "	"	"	"	0

Versuch 6.

Vergleich von HCl und $HCOOH$.

Röhre	1	enthaltend	0·00166-norm.	HCl	ergiebt	Gärintensität:	20/60
"	2	"	0·0033 "	"	"	"	4/60
"	3	"	0·0041 "	"	"	"	5/60
"	4	"	0·005 "	"	"	"	4/60
"	5	"	0·0066 "	"	"	"	0
"	6	"	0·004 -norm.	$HCOOH$	"	"	41/60
"	7	"	0·0066 "	"	"	"	10/60
"	8	"	0·0083 "	"	"	"	8/60
"	9	"	0·01 "	"	"	"	4/60
"	10	"	0·012 "	"	"	"	0
"	11	"	0·016 "	"	"	"	0

Versuch 7.

Vergleich von $COOH.COOH$ und $CH_3.COOH$.

Röhre	1	enthaltend	0·005 -norm.	$COOH—COOH$	ergiebt	Gärintensität:	10/60
"	2	"	0·0066 "	"	"	"	6/60
"	3	"	0·0083 "	"	"	"	3/60
"	4	"	0·01 "	"	"	"	0
"	5	"	0·012 "	"	"	"	0
"	6	"	0·025 -norm.	$CH_3.COOH$	"	"	10/60
"	7	"	0·033 "	"	"	"	4/60
"	8	"	0·041 "	"	"	"	0
"	9	"	0·05 "	"	"	"	0
"	10	"	0·066 "	"	"	"	0

Versuch 8.

Vergleich von $CH_3.COOH$ und $CH_3.CH_2.COOH$.

Röhre	1	enthaltend	0·016-norm.	$CH_3.COOH$	ergiebt	Gärintensität:	50/60
"	2	"	0·025	" "	"	"	13/60
"	3	"	0·033	" "	"	"	4/60
"	4	"	0·041	" "	"	"	3/60
"	5	"	0·05	" "	"	"	4/60
"	6	"	0·066	" "	"	"	3/60
"	7	"	0·083	" "	"	"	0
"	8	"	0·016-norm.	$CH_3.CH_2.COOH$	"	"	40/60
"	*9	"	0·025	" "	"	"	5/60
"	10	"	0·033	" "	"	"	3/60
"	11	"	0·05	" "	"	"	2/60
"	12	"	0·066	" "	"	"	0
"	13	"	0·083	" "	"	"	0
"	14	"	0·1	" "	"	"	0

Versuch 9.

Vergleich von HCl und $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$.

Röhre	1	enthaltend	0·00166-norm.	HCl	ergiebt	Gärintensität:	23/60
"	2	"	0·0033	" "	"	"	5/60
"	3	"	0·005	" "	"	"	0
"	4	"	0·0066	" "	"	"	0
"	5	"	0·016-norm.	$CH_3.CH_2.CH_2COOH$	"	"	21/60
"	6	"	0·025	" "	"	"	7/60
"	7	"	0·033	" "	"	"	6/60
"	8	"	0·041	" "	"	"	2/60
"	9	"	0·05	" "	"	"	0
"	10	"	0·1	" "	"	"	0

Wenn wir die Versuche diskutieren, so wird nach den vorhergehenden Ausführungen nicht auffallen, dass in einem und demselben Versuche die gleichen Gärmischungen zuweilen geringfügige Differenzen der Gärintensität erkennen liessen, z. B. ist im Versuch 2 zu sehen, dass in zwei gleichartigen Röhren nebeneinander (HCl-Gehalt von 0·005-normal) einmal Gärintensität 0, ein andermal 2/60 erfolgt. Die Differenz der Molekularkonzentration, in der aber z. B. die zum Vergleich herbeigezogene $CH_3.COOH$ hemmt, ist so ungleich höher, dass sie völlig ausserhalb des Versuchsfehlers fällt. Das Auftreten obiger kleiner Differenzen trotz gleicher Versuchsbedingungen liegt eben an der Eigentümlichkeit des biologischen Versuches, welcher nicht mit einer punktmässigen Schärfe wie der chemische antwortet, sondern mit einer gewissen, wenn auch sehr kleinen Versuchsbreite. Auch in verschiedenen Versuchen zeigen sich Differenzen bei gleichen Gärmischungen, welche in der Vitalität der

jeweilig verwendeten Hefe ihren Grund haben dürften, z. B. ergiebt sich aus Versuch 1, dass die hemmende Konzentration der *HCl* für 0·25 g Hefe 0·005-norm. ist, während Versuch 3 zeigt, dass dieselbe bei 0·0066-n. liegt. Aber auch diese Differenzen kommen solchen gegenüber, welche verschiedene Versuchsbedingungen bieten, nicht in Betracht. So können wir die Sachlage bezeichnen, wenn wir sagen, dass die hemmende Konzentration von *HCl* für 0·25 g Hefe bei 0·005—0·0066-n. liegt, während diejenige der $CH_3.COOH$ bei 0·041—0·066-n. sich findet.

Diese Eigentümlichkeit des biologischen Prozesses vorbehalten, ergiebt sich aus den Protokollen, dass die in dünnen Konzentrationen völlig dissociierten Säuren *HCl*, H_2SO_4, HNO_3, $CCl_3.COOH$ am stärksten wirken und untereinander etwa gleich stark sind. Sie sistieren völlig die Entwickelung von 0·25 g Hefe in der dünnen Molekularkonzentration von ca. 0·0066-norm. Von den mittelstark dissociierten Säuren sind stärkere Konzentrationen zum selben antiseptischen Effekt zur völligen Entwickelungshemmung von 0·25 g Hefe nötig, nämlich von *COOH.COOH* ca. 0·01-norm., von *HCOOH* ca. 0·016-norm., von H_3PO_4 ca. 0·016-norm. Von den schwach dissociierten Säuren sind auch die stärksten Konzentrationen zur Erreichung desselben antiseptischen Wertes nötig, nämlich von $CH_3.COOH$ ca. 0·066-norm., von $CH_3.CH_2.COOH$ ca. 0·066-norm., von $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$ ca. 0·05-norm.

Die Stärke der Säure hinsichtlich ihrer antiseptischen Kraft erweist sich also parallel ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit, d. h. ihrem Gehalt an *H*-Ionen entsprechend. Beim Vergleich einzelner Säuren von wesentlicher Dissociationsverschiedenheit findet sich, dass die stärker dissociierte auch stärker antiseptisch wirkt.

So lässt die Theorie voraussehen, dass die *COOH.COOH* etwas stärker wirken müsse als H_3PO_4 (Versuch 4), da erstere in der betreffenden Konzentration zu etwa 80%, letztere zu 70% dissociiert ist. Dagegen musste sie wesentlich stärker als die schwach dissociierte $CH_3.COOH$ wirken (Versuch 7) und ist schwächer als die völlig dissociierten *HCl* und HNO_3 (Versuch 5). Sie steht also an der durch die Theorie vorauszusagenden und gebotenen Stelle. Die Reihenfolge der Säuren bezüglich ihrer antiseptischen Kraft ist also folgende:

Erste Gruppe:

Stark dissociierte: *HCl*, HNO_3, H_2SO_4, $CCl_3.COOH$.

Zweite Gruppe:

Mittelstark dissociierte: *COOH.COOH*, *HCOOH*, H_3PO_4.

Dritte Gruppe: Schwach dissociierte:

$CH_3.COOH$, $CH_3.CH_2.COOH$, $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$.

Diese Aufstellung dürfte in prägnanter Weise die Hypothese stützen, dass die antiseptische Wirkung verdünnter Säuren in erster Linie abhängig ist von ihrem *H*-Ionengehalt. Bei einer solchen Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit der aufgestellten Theorie könnte man vielleicht auch fragen, ob nicht auch die *H*-Ionenquantität, welche die gleiche Entwickelungshemmung verursacht, in allen Fällen dieselbe ist, und ob nicht diesen verschiedenen Molekularkonzentrationen verschiedener Säuren eine gemeinsame und allen gleiche *H*-Ionenmenge zu Grunde liegt. Zur Beantwortung dieser Frage sind derartige biologische Versuche leider nicht geeignet, weil eben die einzelnen Molekularkonzentrationen, welche hemmend wirken, nicht scharf auf einen bestimmten Punkt fallen, sondern in einer kleinen Versuchsbreite sich ausdehnen. Die Zahlen, welche aus unseren Versuchen sich abnehmen lassen, stehen sich oft nahe, fallen aber auch zuweilen etwas auseinander. Immerhin sind sie von einer Grössenordnung.

Vergleiche ich nun das Ergebnis dieser Versuche mit dem, was über die Wirkung der Säuren bis jetzt bekannt ist, dann scheinen mir die besprochenen Experimente doch ein reineres Bild der Verhältnisse zu ergeben als die Versuche von Paul und Krönig[1]); denn diese Autoren mussten, da sie die Abtötungsgeschwindigkeit der ausserordentlich resistenten Milzbrandsporen aufsuchten, sehr starke Säurekonzentration (norm. oder 0·5-norm.) wählen, um in kürzerer Zeit (30 Stunden) deutliche Einwirkungen zu bekommen. Damit waren sie aber dem Übelstande ausgesetzt, dass sich nicht mehr die reine Wirkung der *H*-Ionen ausdrückte, sondern dass oxydative und andere Nebenwirkungen in Frage kamen. Deshalb ordneten sich mit derartigen Eigenschaften behaftete Säuren nicht in die Reihe ein, und HNO_3 entfaltete eine etwa fünffach so starke Giftwirkung wie die gleichstark dissociierte HCl. Während norm. HNO_3 bestimmte Mengen Milzbrandsporen in 120 Minuten abtötete, brauchte eine norm. HCl dazu über 495 Minuten. Mit Ausnahme der HFl, HNO_3, $CCl_3.COOH$ liessen sich die anderen untersuchten Säuren auch in eine Reihe parallel ihrem Dissociationszustand einordnen. Wenn aber von zehn untersuchten Säuren sich drei Ausnahmen finden, dann dürfte doch die Frage berechtigt sein, ob sich bei noch zahlreicheren Untersuchungen nicht noch mehr Ausnahmen gefunden haben würden; und es büssen deshalb diese Versuche an Beweiskraft für die Hypothese nicht unerheblich ein. Dennoch zweifle ich garnicht, dass auch die antiseptische Wirkung der Säuren auf Milzbrand-

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 414 (1896).



sporen wesentlich von ihrem Dissociationszustand abhängt. Nur scheinen mir die oben mitgeteilten Hefeversuche den Zusammenhang zwischen antiseptischer Kraft und Dissociationszustand viel besser und einwandsfreier auszudrücken. Der Hefepilz ist eben ein geeigneteres Objekt zur Untersuchung, da er empfindlicher auf antiseptische Mittel reagiert. Selbst grössere Mengen von Hefe 0·25 g, mit denen sich im Versuch bequem und leicht hantieren lässt, werden von sehr dünnen Säurekonzentrationen gehemmt, Verdünnungen, in denen Nebenwirkungen so gut wie ganz zurücktreten dürften; andererseits ist die Hefe doch ein so scharfes Reagens, dass sie irgendwie stärkere Verschiedenheiten der *H*-Ionenkonzentration, wie sie auch in den Verdünnungen der Säuren noch bestehen, deutlich zum Ausdruck bringt, so dass es also gelingt, die besprochene Reihe der Wirksamkeit aufzustellen. In dieser Aufstellung ist wohl eine Zufälligkeit ausgeschlossen. Es erschiene gesucht, dieselbe anders als im Sinne unserer Hypothese vom Zusammenhang der antiseptischen Wirkung mit dem Dissociationszustand erklären zu wollen.

Wer aber dennoch sich sträubt, aus den beschriebenen Versuchen die supponierte Gesetzmässigkeit herauszulesen, für den giebt es kein besseres Mittel zur Entscheidung der Sache, als die Untersuchung an ein und derselben Säurekonzentration, wenn dieselbe bei sonst völliger Gleichheit der Versuchsbedingungen sich in verschiedenen Dissociationszuständen befindet.

Und damit komme ich auf Experimente, von denen ich schon vor sieben Jahren in den oben erwähnten Abhandlungen ausging, nämlich auf die Beeinflussung der Desinfektionskraft einer Säure durch zugesetztes Neutralsalz. Diese Zufügung des gleichionigen Stoffes zur Säure hat natürlich die Herabsetzung der Dissociation, die Verminderung des *H*-Ionengehaltes zur Folge. Nun fand ich damals für eine Säure, dass damit in der allerauffälligsten Weise die antiseptische Kraft der Säure gegenüber der Hefe sinkt; die Verallgemeinerung und Durchführung dieses Prinzips für eine Reihe von Säuren hat, wie die folgenden Versuche ergeben werden, diesen Vorgang als ein allgemeines Gesetz bewahrheitet.

Versuch 10.

Röhre		enthaltend				ergiebt	Gärintensität:	
Röhre	1	enthaltend	0·01-n. *HCOOH*			ergiebt	Gärintensität:	15/60
„	2	„	0·01	„		„	„	17/60
„	3	„	0·01	„	+ 0·33-n. *HCOONa*	„	„	55/60
„	4	„	0·01	„	+ 0·33 „	„	„	56/60

Versuch 11.

Röhre 1	enthaltend	0·01-n. $HCOOH$		Gärintensität:	2/60
„ 2	„	0·01 „		„	4/60
„ 3	„	0·01 „	+ 0·3-n. $HCOONa$	„	57/60
„ 4	„	0·01 „	+ 0·5 „	„	57/60

Versuch 12.

Röhre 1	enthaltend	0·016-n. $COOH.COOH$		Gärintensität:	0
„ 2	„	0·016 „		„	0
„ 3	„	0·016 „	+ 0·1-n. $COONa.COONa$	„	55/60
„ 4	„	0·016 „	+ 0·2 „	„	56/60

Versuch 13.

Röhre 1	enthaltend	0·00166-n. HNO_3		Gärintensität:	25/60
„ 2	„	0·00166 „	+ 0·1-n. KNO_3	„	59/60
„ 3	„	0·00166 „	+ 0·2 „	„	59/60

Versuch 14.

Röhre 1	enthaltend	0·00166-n. H_2SO_4		Gärintensität:	5/60
„ 2	„	0·00166 „		„	6/60
„ 3	„	0·00166 „	+ 0·1-n. Na_2SO_4	„	57/60
„ 4	„	0·00166 „	+ 0·2 „	„	56/60

Versuch 15.

Röhre 1	enthaltend	0·0166-n. HCl		Gärintensität:	0
„ 2	„	0·0166 „		„	0
„ 3	„	0·0166 „	+ 0·2-n. $NaCl$	„	51/60
„ 4	„	0·0166 „	+ 0·2 „	„	54/60

Bei diesen Versuchen geschieht keine Änderung anderer Art, als dass sich dieselbe Säuremenge einmal im stärkeren, ein andermal im schwächeren Dissociationszustand befindet. Dadurch allein sind wir also im stande, einer Säure stärkere oder schwächere antiseptische Eigenschaft zu verleihen. Es kann die antiseptische Wirkung also nur von ihrem dissociierten Anteil ausgehen, und um eine Wirkung unzersetzter Moleküle kann es sich bei diesen Konzentrationen nicht handeln. Bleiben also nur die *H*-Ionen und die Säureanionen, denen man antiseptischen Wert zuschreiben kann. Nun werden später aufzuführende Versuche mit Neutralsalzen zeigen, dass die Anionen in diesen dünnen Molekularkonzentrationen ohne antiseptischen Effekt sind, woraus folgt, dass von einem antiseptischen Wert der Anionen bei unseren Versuchen nicht die Rede sein kann. Und so führen diese Versuche wiederum, und wie ich glaube, mit absolut überzeugender Kraft auf die antiseptische Funktion der *H*- Ionen zurück. Die Beeinflussung der antiseptischen Wirkung durch Herabsetzung der Dissociation musste sich am

besten übersehen lassen, wenn ich auf eine bestimmte Molekularkonzentration einer Säure eine Reihe steigender Zusätze von Neutralsalz einwirken liess. Ich prüfte dies z. B. an der $CH_3.COOH$:

Versuch 16.

Röhre 1	enthaltend	0·025-n. $CH_3.COOH$				Gärintensität:	12/60
„ 2	„	0·025	„	+ 0·025-n. $CH_3.COONa$		„	45/60
„ 3	„	0·025	„	+ 0·05	„	„	55/60
„ 4	„	0·025	„	+ 0·1	„	„	50/60
„ 5	„	0·025	„	+ 0·2	„	„	51/60
„ 6	„	0·025	„	+ 0·25	„	„	50/60
„ 7	„	0·025	„	+ 0·4	„	„	56/60
„ 8	„	0·025	„	+ 0·5	„	„	50/60
„ 9	„	0·025	„	+ 0·7	„	„	57/60
„ 10	„	0·025	„	+ 0·8	„	„	48/60
„ 11	„	0·025	„	+ 0·9	„	„	45/60
„ 12	„	0·025	„	+ 1·0	„	„	5/60
„ 13	„	0·025	„	+ 1·1	„	„	3/60
„ 14	„	0·025	„	+ 1·2	„	„	0

Versuch 17.

Röhre 1	enthaltend	0·05-n. $CH_3.COOH$				Gärintensität:	4/60
„ 2	„	0·05	„	+ 0·025-n. $CH_3.COONa$		„	20/60
„ 3	„	0·05	„	+ 0·05	„	„	30/60
„ 4	„	0·05	„	+ 0·1	„	„	32/60
„ 5	„	0·05	„	+ 0·2	„	„	41/60
„ 6	„	0·05	„	+ 0·5	„	„	22/60
„ 7	„	0·05	„	+ 0·75	„	„	8/60
„ 8	„	0·05	„	+ 1·0	„	„	5/60
„ 9	„	0·05	„	+ 1·2	„	„	0

Versuch 18.

Röhre 1	enthaltend	0·1-n. $CH_3.COOH$				Gärintensität:	5/60
„ 2	„	0·1	„	+ 0·05-n. $CH_3.COONa$		„	8/60
„ 3	„	0·1	„	+ 0·1	„	„	10/60
„ 4	„	0·1	„	+ 0·2	„	„	15/60
„ 5	„	0·1	„	+ 0·3	„	„	16/60
„ 6	„	0·1	„	+ 0·5	„	„	20/60
„ 7	„	0·1	„	+ 0·6	„	„	25/60
„ 8	„	0·1	„	+ 0·8	„	„	24/60
„ 9	„	0·1	„	+ 1·0	„	„	10/60
„ 10	„	0·1	„	+ 1·25	„	„	3/60
„ 11	„	0·1	„	+ 1·5	„	„	0

Hefegehalt pro Röhre: 0·5 g.

Versuch 19.

Röhre 1	enthaltend	0·2-n. $CH_3.COOH$				Gärintensität:	0
„ 2	„	0·2	„	+ 0·1-n. $CH_3.COONa$		„	0

Röhre	3	enthaltend	0·2-norm.	$CH_3.COOH$	+ 1·0-n.	CH_3COONa	Gärintensität:	20/60
„	4	„	0·2	„	+ 1·5	„	„	32/60
„	5	„	0·2	„	+ 2·0	„	„	10/60
„	6	„	0·2	„	+ 2·5	„	„	5/60

Hefegehalt pro Röhre: 1 g.

Das Resultat ist ganz das erwartete. Eine grosse Reihe steigender Salzzusätze eliminiert die antiseptische Kraft der Säure in steigendem Grade. Es wird aber auffallen, dass Zusätze über eine gewisse Dosenhöhe hinaus, trotz dessen sie sicherlich die Dissociation der $CH_3.COOH$ noch weiter herabsetzen, dennoch nicht mehr die antiseptische Kraft schwächen, sondern vielmehr ebenfalls antiseptisch wirken. Es muss also hier noch eine Nebenreaktion verlaufen, und die besteht darin, dass hohe Konzentrationen von $CH_3.COONa$ (allgemein von Salzen) selber auch antiseptische Wirkung entfalten, wie es denn überhaupt keinen Stoff giebt, der nicht bei genügend starker Konzentration schliesslich doch die Zellen schädigt. (Sogar der eigene Nährstoff der Hefe, der Zucker, übt in solchen Konzentrationen, etwa 24 %ig, antiseptische Kraft aus, verhindert die Gärung.) Die Eigenwirkung des $CH_3.COONa$ in hohen Konzentrationen lässt sich aus folgendem Versuch, der gleichzeitig mit der Hefe des Versuchs 16 angestellt wurde, erkennen.

Versuch 20.

Röhre	1	enthaltend	0·5 -norm.	$CH_3.COONa$	ergiebt Gärintensität:	50/60
„	2	„	0·6 „	„	„ „	51/60
„	3	„	0·75 „	„	„ „	45/60
„	4	„	1·0 „	„	„ „	32/60
„	5	„	1·2 „	„	„ „	10/60
„	6	„	1·4 „	„	„ „	0

Zieht man also die Nebenwirkung des $CH_3.COONa$, die erst bei hohen Konzentrationen zustandekommt, ab, dann entspricht die antiseptische Wirkung dieser Lösung von $CH_3.COOH$ und $CH_3.COONa$ völlig der Theorie, dass die Desinfektionswirkung der Säure von ihrem *H*-Ionengehalt abhängt.

Es liegt ja nun hier nahe, zum Vergleich die Vorgänge bei der Zuckerinversion heranzuziehen, bei welchem Prozess ja ebenfalls eine solche Aktivitätsschwächung von Säuren durch Zusatz ihrer Neutralsalze längst festgestellt ist. Auch für diese chemische Funktion der Säure ist der Ausfall derartiger Experimente nicht zum geringsten Teil für die Anschauung eine Stütze gewesen, dass die Inversionskraft der Säuren durch ihren *H*-Ionengehalt bedingt sei. Zur völligen Analogie mit unserem biologischen Versuch würde man fordern, dass hohe Neutralsalzzusätze schliesslich auch die Inversionskraft erhöhen müssten; und

ich halte es durchaus nicht für ausgeschlossen, dass man bei systematischem Neutralsalzzusatz schliesslich auch dazu kommt, die inversive Kraft der $CH_3 . COOH$ zu erhöhen, indem sich dann auch eine Nebenreaktion geltend machen könnte, welche von der etwaigen, eigenen, inversiven Kraft hoher Konzentrationen von $CH_3 . COONa$ abhängen könnte.

Wenn diese Analogie des chemischen und biologischen Versuchs sich völlig bestätigen soll, dann musste die Untersuchung der stark dissociierten Säuren besonders interessante Aufschlüsse ergeben. Hierbei hat der chemische Versuch (Spohr[1]), Arrhenius[2])) über die Inversionswirkung des *H*-Ions gezeigt, dass zugefügtes Neutralsalz, obwohl es doch auch die Dissociation der Säure herabdrückt, dennoch die Inversionskraft der Säure nicht schwächt, sondern im Gegenteil um etwa 20—30 % steigert. Es ist dies also ein Verhalten, welches entgegengesetzt ist dem Reaktionsverlauf bei den schwach dissociierten Säuren, und nur letzterer entspricht in ungezwungener Weise den Anforderungen der Hypothese von der Inversionskraft der *H*-Ionen. Zeigt sich nun ein Spiegelbild dieses gegensätzlichen Verhaltens auch beim biologischen Versuch über die antiseptische Wirkung stark dissociierter Säuren?

Ich nahm als Beispiel einer stark dissociierten Säure die HCl und untersuchte deren antiseptische Wirkung unter Zuführung steigender $NaCl$-Dosen. ($NaCl$ selber entfaltet antiseptische Eigenschaften erst bei einer Konzentration von ca. 1·8-norm., wie Versuch 24 zeigt.) Zur Untersuchung stellte ich drei Konzentrationen der HCl, die ich mit Rücksicht auf die mich früher beschäftigende Frage der Magenpathologie damals gewählt hatte. Ich erhielt nun folgende auffälligen Resultate:

Versuch 21.

Röhre								
Röhre 1	enthaltend	0·0166-norm.	HCl				Gärintensität:	10/60
„ 2	„	0·0166	„	„	+ 0·1-norm.	$NaCl$	„	55/60
„ 3	„	0·0166	„	„	+ 0·2 „	„	„	57/60
„ 4	„	0·0166	„	„	+ 0·3 „	„	„	57/60
„ 5	„	0·0166	„	„	+ 0·4 „	„	„	56/60
„ 6	„	0·0166	„	„	+ 0·5 „	„	„	55/60
„ 7	„	0·0166	„	„	+ 0·6 „	„	„	45/60
„ 8	„	0·0166	„	„	+ 1·0 „	„	„	30/60
„ 9	„	0·0166	„	„	+ 1·2 „	„	„	8/60
„ 10	„	0·0166	„	„	+ 1·5 „	„	„	3/60
„ 11	„	0·0166	„	„	+ 1·8 „	„	„	2/60

Hefegehalt in diesem Versuch 0·5 g pro Röhre.

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 194 (1888).

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 226 (1889).

Versuch 22.

Röhre						Gärintensität	
Röhre 1	enthaltend	0.033 -norm. *HCl*				Gärintensität:	6/60
„ 2	„	0.033 „ „	+ 0.1-norm. *NaCl*			„	57/60
„ 3	„	0.033 „ „	+ 0.2 „ „			„	55/60
„ 4	„	0.033 „ „	+ 0.3 „ „			„	50/60
„ 5	„	0.033 „ „	+ 0.4 „ „			„	7/60
„ 6	„	0.033 „ „	+ 0.5 „ „			„	4/60
„ 7	„	0.033 „ „	+ 0.6 „ „			„	2/60
„ 8	„	0.033 „ „	+ 1.0 „ „			„	0
„ 9	„	0.033 „ „	+ 1.5 „ „			„	0
„ 10	„	0.033 „ „	+ 1.8 „ „			„	0

Hefegehalt pro Röhre 0.5 g.

Versuch 23.

Röhre					
Röhre 1	enthaltend	0.066-norm. *HCl*		Gärintensität:	12/60
„ 2	„	0.066 „ „	+ 0.01-norm. *NaCl*	„	12/60
„ 3	„	0.066 „ „	+ 0.02 „ „	„	9/60
„ 4	„	0.066 „ „	+ 0.05 „ „	„	11/60
„ 5	„	0.066 „ „	+ 0.1 „ „	„	3/60
„ 6	„	0.066 „ „	+ 0.2 „ „	„	0
„ 7	„	0.066 „ „	+ 0.3 „ „	„	0
„ 8	„	0.066 „ „	+ 0.5 „ „	„	0

Hefegehalt pro Röhre 1 g.

Versuch 24.

Röhre				
Röhre 1	enthaltend	0.1-norm. *NaCl*	Gärintensität:	55/60
„ 2	„	0.5 „ „	„	57/60
„ 3	„	1.0 „ „	„	56/60
„ 4	„	1.5 „ „	„	53/60
„ 5	„	1.8 „ „	„	14/60
„ 6	„	2.0 „ „	„	0

Die Versuche werden sich am besten überblicken lassen, wenn ich die Ergebnisse durch schematische Kurven erläutere. Ich zeichne die erreichte Gärintensität, d. h. also den reziproken Wert der antiseptischen Kraft der Lösungen als Ordinate auf die steigenden *NaCl*-Zusätze als Abscissen. Dann haben die drei Kurven nebenstehende Gestalt (siehe Figg. 2, 3 und 4).

1. Für die *HCl*-Lösung von 0.016-norm. hat die Kurve der Gärintensitäten einen steilen Anstieg durch die *NaCl*-Zusätze; dieselben rauben also der *HCl* ihre antiseptische Kraft; dann senkt sich die Kurve, läuft durch einen Punkt *J*, wo der *NaCl*-Zusatz ohne Einfluss auf die Gärintensität, also auf die antiseptische Kraft der Säure ist, und höhere Zusätze von *NaCl* vermehren noch die antiseptische Kraft der Säure, weshalb die Kurve sich der Abscisse nähert.

2. Für die *HCl*-Lösung von 0·033-norm. ist der Teil der Kurve, in welchem *NaCl* die Desinfektionswirkung der Säure schwächt, kleiner, der Punkt I (Indifferenzpunkt) liegt bei niedrigerer *NaCl*-Konzentration, und der absteigende Teil der Kurve, in welchem *NaCl*-Zusätze noch die antiseptische Kraft der Säure steigern, beginnt schon bei niedrigeren *NaCl*-Werten.

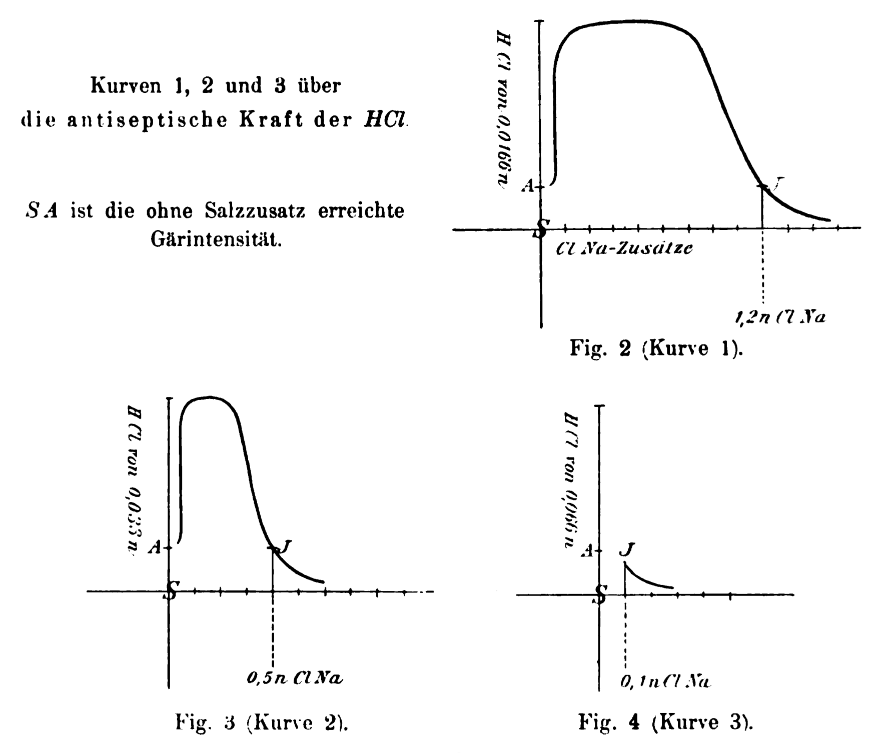


Fig. 2 (Kurve 1).

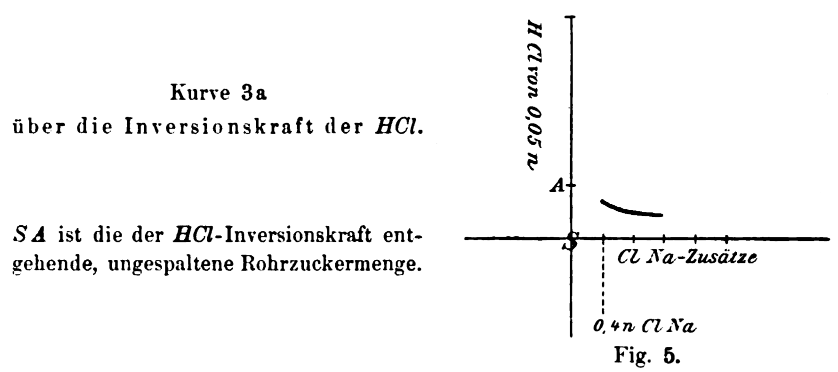
Fig. 3 (Kurve 2).

Fig. 4 (Kurve 3).

3. Dagegen fehlt bei Kurve 3, *HCl*-Konzentrationen von 0·066-norm., der Teil der Kurve, in welchem *NaCl* der *HCl* die Desinfektionskraft raubt; der Punkt *J* liegt schon am Beginn der Kurve, bei geringer *NaCl*-Konzentration, und der absteigende Teil der Kurve, in dem *NaCl* die antiseptische Kraft der *HCl* steigert, beginnt sehr früh.

Der chemische Versuch von Arrhenius lehrt, dass *NaCl*-Zusätze die Inversionskraft der *HCl* erhöhen; wenn ich auch diesen Versuch durch eine Kurve interpretieren will, dann muss ich die der *HCl*-Wirkung entgehende, ungespaltene Rohrzuckermenge, d. h. den reziproken Wert der Inversionskraft, als Ordinate aufzeichnen, die *NaCl*-Zusätze als Abscissen. Die beiden Kurven, die des chemischen und des biologischen Versuches, über die Wirkung des *H*-Ions sind dann vergleich-

bar, indem die Kurve des chemischen Versuches den reziproken Wert der Inversionskraft, die des biologischen Versuches den reziproken Wert der antiseptischen Kraft illustriert. Nun steigert *NaCl* bei wachsenden Zusätzen immer mehr die Inversionskraft der *HCl*, vermindert also die Menge der Rohrzuckermoleküle, welche der Spaltung entgehen; die Kurve, welche danach entsteht, sieht also so aus:



Kurve 3a
über die Inversionskraft der *HCl*.

SA ist die der *HCl*-Inversionskraft entgehende, ungespaltene Rohrzuckermenge.

Fig. 5.

Die Ähnlicheit zwischen Kurve 3 und 3a springt sofort in die Augen und besagt, dass eine grosse Analogie im Reaktionsverlauf für die chemische und antiseptische Funktion der Säure besteht; *NaCl*-Zusätze zur *HCl* erhöhen gradatim inversive und antiseptische Kraft. Wo aber finden Kurve 1 und 2 ein Analogon im chemischen Versuch? Vorläufig nicht; alle von Arrhenius durchgeführten Beispiele von *NaCl*-Wirkung auf *HCl* lassen sich nur durch die Kurve 3 darstellen; aber ich sage vorläufig; denn die Auflösung des Rätsels erfolgt, wenn man die Molekularkonzentrationen der *HCl* ansieht. Kurve 3 (biolog.) und 3a (chem.) sind aufgestellt für starke Molekularkonzentrationen der *HCl*. Kurve 1 und 2 gelten für nur viel dünnere Konzentrationen, zu deren Untersuchung mich das zufällige Erfordernis meiner ehemaligen, magen-klinischen Frage veranlasste. Und so glaube ich, es ist nicht zuviel gesagt, wenn ich von einer Ausführung des chemischen Versuches in dünnen Molekularkonzentrationen der *HCl* erwarte, dass Kurve 1 und 2 zutrifft[1]); es müssen sich dünne Molekularkonzentrationen von *HCl* und bestimmte Zusätze von *NaCl* finden lassen, bei welchen das *NaCl*, wie im biologischen Versuch, und wie es auch die Dissociationstheorie verlangt, die Inversionskraft der Säure steigert.

[1]) Arrhenius (Diese Zeitschr. 4, 99. 1889) hat zwar auch bei einer stark dissociierten Säure, *HBr*, dünne Molekularkonzentrationen untersucht, aber die Verwertung dieser Versuche ist nicht ohne Bedenken, da die Lösungen nicht indifferent gegen die Glaswand der Versuchsröhren sein dürften.

Man hat das von der Theorie abweichende Verhalten bei den stark dissociierten Säuren im chemischen Versuch damit zu erklären gesucht, dass dabei Zusatz des Neutralsalzes nicht im stande wäre, die Dissociation so stark herabzudrücken, wie bei Zusatz des Neutralsalzes zu schwach dissociierten Säuren. Aber genügend hohe Zusätze des Salzes müssten doch auch bei stark dissociierten Säuren in stärkerem Grade die Dissociation vermindern. Der biologische Versuch zeigt uns hier die Bedingungen, unter welchen man eine Herabsetzung der Dissociation auch bei stark dissociierten Säuren anschaulich machen kann, und weist auf die Untersuchung der dünnen Molekularkonzentrationen hin. Offenbar hat man für den chemischen Versuch, bei welchem man mit dem Polarimeter arbeiten muss, aus versuchstechnischen Gründen die starken Molekularkonzentrationen gewählt, um deutliche Inversionswirkungen ablesen zu können. Nun erscheint es nach dem Ergebnis der biologischen Versuche auch geboten, die dünnen Konzentrationen in das Bereich der Untersuchung zu ziehen, weil sie (im Falle der technischen Durchführbarkeit der Versuche[1])) nach allem Ermessen im stande sein müssen, die Kluft zu überbrücken, welche sich zwischen dem Reaktionsverlauf bei schwach dissociierten und stark dissociierten Säuren findet.

Es würde aber noch zu erklären sein die dennoch unter gewissen Bedingungen festgestellte Verstärkung der spezifischen Säurefunktion (Inversions- und antiseptische Kraft) durch *NaCl*. Dieselbe stellt offenbar eine Nebenreaktion dar, welche einer schon öfter verwandten Deutung nicht widerstrebt[2]); man kann sie zwanglos auffassen als eine katalytische Wirkung zahlreich vorhandener *Cl*-Ionen auf die Funktion (invers. und antisept.) der *H*-Ionen, deren Menge allerdings durch den *NaCl*-Zusatz verringert ist; dann ist das Eintreten der Kurve 3 und 3a bei hohen Molekularkonzentrationen von *HCl* leicht verständlich. Die katalysierende Wirksamkeit der *Cl*-Ionen überkompensiert die nicht sehr hochgradige Verringerung der *H*-Ionen; und so erscheint als ausschliesslicher Effekt die Verstärkung der spezifischen Säurefunktion durch den Zusatz des Neutralsalzes; die absteigenden Schenkel der Kurven 1 und 2 unterliegen derselben Deutung. Die *Cl*-Ionen an sich können hier nicht zur antiseptischen Wirkung herangezogen werden;

---

[1]) Die lebende Hefezelle erweist sich hier offenbar als ein sehr feines Reagens auf geringe Mengen *H*-Ionen, so dass man eben dünne Säurekonzentrationen anwenden kann, während vielleicht die chemische Reaktion, die Rohrzuckerspaltung, nicht mehr genügend starke Ausschläge am Polarimeter erkennen lassen kann.

[2]) Vergl. Nernst, Theoretische Chemie S. 509 (1898).

denn wie schon Versuch 24 zeigte, haben *Cl*-Ionen allein im Versuche mit *NaCl* erst bei einer viel höheren Molekularkonzentration ca. 1·8-norm. antiseptischen Effekt. Es erscheint also durchaus gerechtfertigt, den *Cl*-Ionen, da sie selber keine antiseptische Wirkung ausüben können, und dennoch eine Erhöhung der antiseptischen Kraft verursachen, diese katalytische Wirkung auf das wirkliche Antiseptikum, die *H*-Ionen, zuzuschreiben.

Der biologische Versuch giebt fernerhin ein Mittel an die Hand, um auch den Reaktionsverlauf bei hohen Molekularkonzentrationen von *HCl* unter die Gesetze der Dissociationstheorie fallend erscheinen zu lassen, das ist nämlich die Untersuchung der an Eiweisskörper, speziell an Pepton gebundenen Salzsäure. Durch diese Bindung scheint nach den Untersuchungen von Sjöqvist[1]) die Dissociation der *HCl* herabzugehen, wenigstens soweit man nach der Untersuchung des elektrischen Leitvermögens urteilen darf. Es verhält sich die *HCl* gewissermassen dann, wie der Versuch lehren wird, wie eine schwach

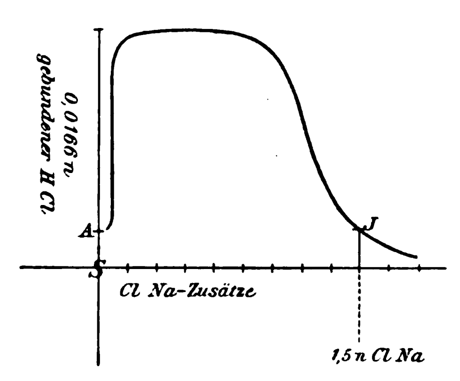


Fig. 6.

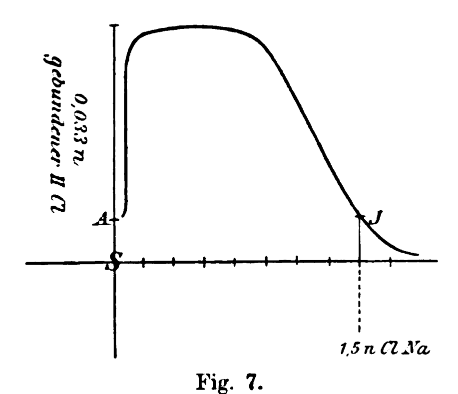


Fig. 7.

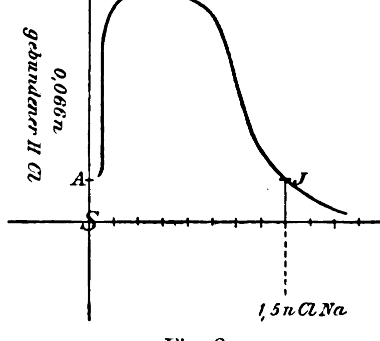


Fig. 8.

dissociierte Säure, z. B. $CH_3.COOH$, und es resultiert als Bild des biologischen Versuches für alle drei Molekularkonzentrationen eine ähnliche Kurve über die Wirkung des *NaCl*-Zusatzes, nämlich drei der Kurve 1 entsprechende Kurven.

[1]) Scandinavisches Archiv für Physiologie **5**, S. 277.

Die zu den folgenden Versuchen gebrauchte, an Pepton gebundene *HCl* wird bereitet, indem 12 g Grüblersches Pepton unter Erwärmen in 100 ccm *aqua dest.* gelöst und von den geringen, unlöslichen Bestandteilen abfiltriert werden. Dazu wird 0·2-norm. *HCl* zugesetzt, in solchen Mengen, bis eben die Phloroglucin-Vanillinreaktion (nach Günzburg) auf freie *HCl* auftrat. Es waren das 100 ccm Säure; jeder ccm von den so erhaltenen 200 ccm Flüssigkeit stellte also 1 ccm 0·1-norm. an Pepton gebundener *HCl* dar.

Versuch 25.

Röhre	1	enthaltend	0·016-n.	an	Pepton	gebund.	*HCl*			Gärintens.:	18/60
„	2	„	0·016	„	„	„	„	+ 0·1-n.	*NaCl*	„	57/60
„	3	„	0·016	„	„	„	„	+ 0·2	„	„	56/60
„	4	„	0·016	„	„	„	„	+ 0·4	„	„	55/60
„	5	„	0·016	„	„	„	„	+ 0·5	„	„	57/60
„	6	„	0·016	„	„	„	„	+ 1·0	„	„	50/60
„	7	„	0·016	„	„	„	„	+ 1·2	„	„	45/60
„	8	„	0·016	„	„	„	„	+ 1·5	„	„	20/60
„	9	„	0·016	„	„	„	„	+ 2·0	„	„	0

Versuch 26.

Röhre	1	enthaltend	0·033-n.	an	Pepton	gebund.	*HCl*			Gärintens.:	10/60
„	2	„	0·033	„	„	„	„	+ 0·1-n.	*NaCl*	„	57/60
„	3	„	0·033	„	„	„	„	+ 0·2	„	„	56/60
„	4	„	0·033	„	„	„	„	+ 0·5	„	„	55/60
„	5	„	0·033	„	„	„	„	+ 1·0	„	„	53/60
„	6	„	0·033	„	„	„	„	+ 1·2	„	„	46/60
„	7	„	0·033	„	„	„	„	+ 1·5	„	„	6/60
„	8	„	0·033	„	„	„	„	+ 2·0	„	„	0

Versuch 27.

Röhre	1	enthaltend	0·066-n.	an	Pepton	gebund.	*HCl*			Gärintens.:	4/60
„	2	„	0·066	„	„	„	„	+ 0·1-n.	*NaCl*	„	55/60
„	3	„	0·066	„	„	„	„	+ 0·2	„	„	57/60
„	4	„	0·066	„	„	„	„	+ 0·5	„	„	52/60
„	5	„	0·066	„	„	„	„	+ 1·0	„	„	48/60
„	6	„	0·066	„	„	„	„	+ 1·2	„	„	51/60
„	7	„	0·066	„	„	„	„	+ 1·5	„	„	6/60
„	8	„	0·066	„	„	„	„	+ 2·0	„	„	0

Ich brauche nicht erst zu sagen, dass in diesem biologischen Versuch die Aufforderung liegt, auch die chemische Analogie zu suchen, indem man die Inversionsstärke der gebundenen *HCl* und deren Beeinflussung durch *NaCl* bestimmt.

Es erübrigt sich noch, aus den vorher aufgeführten biologischen Versuchen für $CH_3.COOH$ die drei Kurven zu abstrahieren, welche

alle dieselbe Gestalt haben, da es sich um eine schwach dissociierte Säure handelt; dieselbe erfüllt bei allen Molekularkonzentrationen die Anforderungen der Haupthypothese, indem der Zusatz des Neutralsalzes mit der Herabminderung des H-Ionengehaltes die antiseptische Kraft schwächt.

Kurven über die antiseptische Funktion der $CH_3.COOH$.

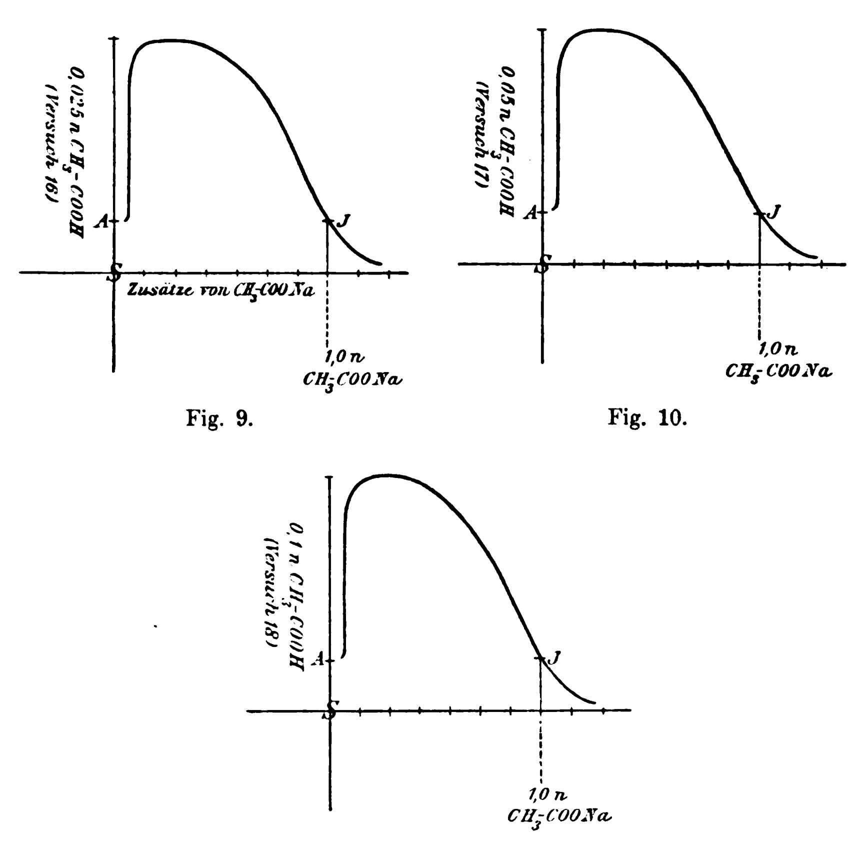


Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 11.

Die aus den chemischen Versuchen von Arrhenius gewonnenen Kurven würden ein entsprechendes Ansehen haben, wobei zu bemerken ist, dass nur die Anfangsteile der Kurven untersucht sind. Der Zusatz von $CH_3.COONa$ ist nicht zu genügend hohen Werten getrieben, um den Vergleich mit dem biologischen Versuch völlig durchzuführen; er lässt aber überall die inversionsschwächende Funktion des Neutralsalzes entsprechend der Theorie erkennen.

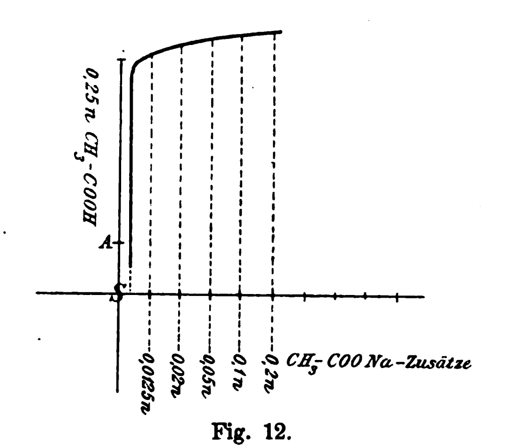


Fig. 12.

Kurve
über die Inversionsfunktion
der $CH_3.COOH$.

Die Kurve ist abstrahiert aus dem von Arrhenius beigebrachten Material (diese Zeitschrift 5, 6. 1890).

Wenn ich das Gesamtfazit aus den hier besprochenen Versuchen ziehe, so glaube ich, dass folgende Schlüsse die Sachlage kurz darstellen:

1. Die antiseptische, entwickelungshemmende Kraft einer Reihe Säuren gegenüber dem Hefepilz entspricht der Stärke ihrer Dissociation, also ihrem Gehalt an *H*-Ionen.

2. Die Beeinflussung der antiseptischen Kraft einer Säure durch zugesetztes Neutralsalz ergiebt einen Reaktionsverlauf, welcher weitgehende Analogien zeigt mit demjenigen, welcher aus den Beobachtungen über die Beeinflussung der Inversionskraft verdünnter Säuren durch Neutralsalzzusatz bekannt ist. Auch aus diesem Grunde ist es wiederum geboten, für die antiseptische Kraft verdünnter Säuren deren *H*-Ionenbestand verantwortlich zu machen, gerade so, wie man die Inversionskraft der Säuren an ihre *H*-Ionen kettet.

Die vorstehende Arbeit ist in den Laboratorien der Herren Geheimräte Ewald und von Leyden ausgeführt; beiden Herren bin ich für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen und ihr freundliches Interesse zu ergebenstem Danke verpflichtet.

Über die saure Natur des Acetylens.

Von

Jean Billitzer[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die Frage, ob das Acetylen eine Säure sei, ist schon mehrmals aufgeworfen worden[2]); viele Eigenschaften, so die Fähigkeit, Wasserstoff durch Metalle zu ersetzen und damit zu Körpern zu führen, welche Salzen gleichen, der negative Charakter der dreifachen Kohlenstoffbindung etc. scheinen darauf hinzuweisen. Eine einwandsfreie Erledigung wurde dieser Frage aber nicht zu Teil. Auf eine (unrichtige) Angabe von Harry C. Jones und Charles R. Allen[3]) hin, der zufolge das Acetylen eine Säure sein sollte, die sich an Stärke mit der Essigsäure messen könnte, untersuchten Bredig und Usoff[4]) die Leitfähigkeit wässeriger Acetylenlösungen. Sie fanden diese so ausserordentlich klein, ihre Messung durch die geringsten Verunreinigungen so sehr erschwert, dass sie sich darauf beschränken, zu konstatieren, Acetylen könnte nur ein sehr schwacher Elektrolyt sein, der eben noch an der Grenze zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten stehe.

In der That ist es schon aus dem chemischen Verhalten der Carbide zu ersehen, wie auch Bredig und Usoff betonen, dass wir es höchstens mit einer der allerschwächsten Säuren zu thun haben können. So wird aus den Carbiden der Alkali- und Erdalkalimetalle das Acetylen durch Wasser verdrängt und auch auf Acetylensilber, Acetylenkupfer etc., die ihre Beständigkeit nur ihrer minimalen Löslichkeit verdanken, wirkt das Wasser zersetzend ein, indem es die Salze weitgehend hydrolytisch spaltet. Wäre die Löslichkeit der Karbide bekannt, so könnte man aus dem Grade der Hydrolyse einen Rückschluss auf die Acidität des Acetylens ziehen; bei deren Unkenntnis aber und bei der Aussichtslosigkeit, durch Leitfähigkeitsbestimmungen oder aus der Zuckerinversion zu ent-

---

[1]) Aus den Sitzungsberichten der Wiener Akademie.

[2]) Vergl. A. Harpf, Chem. Zeitung **96**, Nr. 45, 20.

[3]) Chem. News **74**, 18 (1879); Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 108.

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 116.

scheidenden Resultaten zu gelangen, schien mir die Bestimmung der Löslichkeit des Acetylens in Salzen und Basen am ehesten noch einen Erfolg zu versprechen. Selbst die schwächste Säurewirkung musste sich durch eine Löslichkeitsvermehrung in alkalischen Lösungen (neutralen gegenüber) zu erkennen geben.

Als nun einige Vorversuche unerwarteter Weise ergeben hatten, dass das Acetylen in Lösungen von *NaOH* und *KOH*, wo die stärkste Wirkung zu erwarten war, nicht nur keine vermehrte Löslichkeit aufwies, sondern, dass gerade hier eine ganz erhebliche Depression des Absorptionskoëffizienten eintrat, vermutete ich, dass wir es hier mit einem Falle doppelter Löslichkeitsbeeinflussung zu thun hätten, und versuchte, die einzelnen Faktoren zu trennen. Die Ergebnisse der Untersuchung bestätigen meine Erwartung und erbringen einen Beweis für die, freilich minimale, Acidität des Acetylens. Es möge mir gestattet sein, dieselben an dieser Stelle vorzulegen.

Versuchsanordnung.

Die Löslichkeit des Acetylens wurde nach der von Ostwald[1] und seinen Schülern angegebenen Methode bei 15° gemessen. Da die Temperatur des Arbeitsraumes in der Regel eine tiefere war, wurde das Absorptionsgefäss (das 94·05 ccm fasste) während der Messung in einen Thermostaten eingeführt und andauernd kräftig geschüttelt, bis keine Volumabnahme mehr zu beobachten war. Die Lösungen wurden kurz vor dem Gebrauche im Vakuum unter Rückfluss destilliert, bis der harte metallische Klang beim Schütteln, das knatternde Aufstossen der Flüssigkeit etc. anzeigten, dass dieselbe von gelösten Gasen befreit sei. Dann wurden Kolben und Absorptionsapparate miteinander in Verbindung gesetzt, beide gemeinsam evakuiert, schliesslich das Absorptionsgefäss durch Übergiessen gefüllt. Das Messrohr gestattete eine Ablesung von $^1/_{10}$ ccm und war mit Quecksilber, als Sperrflüssigkeit, gefüllt. Bei der Berechnung der Löslichkeiten wurde der Temperaturunterschied des Gases in der Messröhre und dem Absorptionsgefässe in Rechnung gezogen, die Daten endlich auf 760 mm Druck reduziert.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung des Acetylens verwendet. Zu diesem Zwecke wurde das aus Calciumkarbid und Wasser gewonnene Gas durch eine Reihe von Waschflaschen, welche angesäuertes Kaliumbichromat, Schwefelsäure, Natronlauge, abermals Kaliumbichromat und Natronlauge enthielten, im langsamen Strome geleitet,

[1]) Handbuch physiko-chemischer Messungen 207 ff.



über verdünnter Natronlauge aufgefangen, längere Zeit mit dieser in Berührung gelassen und nun erst nach nochmaligem Waschen durch Kaliumchromat, Schwefelsäure und Natronlauge zur Messung verwendet. Auf diese Weise erhält man ganz reines Acetylen, wovon ich mich durch Ausführung einiger Gasanalysen überzeugte. Im Gegensatze zum gewöhnlichen unreinen Acetylen besitzt das gereinigte einen kaum bemerkbaren Geruch und schwachen, etwas süsslich kühlenden Geschmack. Um eine weitere Probe für die Reinheit des verwendeten Gases zu gewinnen, führte ich von Zeit zu Zeit Bestimmungen in der Weise aus, dass mehr wie das doppelte Volum des zur Bestimmung nötigen Acetylens zu einer ersten Messung verwendet, mit dem verbleibenden ungelösten Acetylen aber eine zweite Löslichkeitsbestimmung angestellt wurde, welche zur Kontrolle diente. Die geringsten Spuren beigemengter Verunreinigungen (etwa CO_2, H_2S, H_3P u. s. w.) hätten die Löslichkeit im ersten Falle erhöhen müssen, und ihre Anwesenheit hätte sich durch mangelhafte Übereinstimmung der zwei Messungen verraten. Ihre gute Übereinstimmung gewährte aber eine Probe für die genügende Reinheit des Acetylens.

Versuchsdaten.

Untersucht wurde die Löslichkeit in: Wasser, KOH, $NaOH$, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, wässerigem Ammoniak, H_2SO_4, $C_2H_4O_2$ und Na_2SO_4.

Die gefundenen Zahlen sind in Tabelle 1 und Figur 1 dargestellt.

Tabelle 1.

Löslichkeit des Acetylens in:

	Konzentration der Lösungsmittel in Normalitäten									
	0·01	0·025	0·05	0·1	0·15	0·25	0·5	1·0	2·0	3·0
$^1/_2\,Ba(OH)_2$	—	1·218	—	1·23	1·24	—	—	—	—	—
$^1/_2\,Ca(OH)_2$ Konz. 0·04	1·23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NH_4OH	1·216	—	—	1·218	—	1·22	1·225	1·23	1·235	1·24
$NaOH$	1·21	—	1·20	1·18	—	1·128	1·04	0·885	0·60	0·37
KOH	1·212	—	—	1·185	—	1·13	1·056	0·912	0·66	0·46
$^1/_2\,Na_2SO_4$	—	—	—	1·17	—	1·068	0·94	0·72	0·34	—
$^1/_2\,H_2SO_4$	—	—	—	1·19	—	—	1·12	1·04	0·9	0·78

Löslichkeit in Wasser: 1·215.

Während also durch Baryt eine sehr schwache, durch Ammoniak eine kaum merkliche Vermehrung der Löslichkeit herbeigeführt wird, drücken im Gegenteile $NaOH$ und KOH dieselbe stark herab. Diese

sich scheinbar widersprechenden Thatsachen legen, wie eingangs erwähnt, die Vermutung nahe, dass hier ausser der Löslichkeitserhöhung durch Salzbildung, wie sie uns beim Baryt und Ammoniak wohl entgegentritt, noch ein zweiter entgegenwirkender Faktor von Einfluss ist, welcher die Durchsichtigkeit der Resultate trübt. Und eine solche Vermutung schien umsomehr berechtigt zu sein, als es aus den Untersuchungen von V. Rothmund[1]) bekannt ist, wie Zusätze von Elektrolyten solche, oft sehr beträchtliche Wirkungen auf die Löslichkeit indifferenter Nichtelektrolyte ausüben. Diese Erscheinung, die von der Natur des angewandten Nichtelektrolyten unabhängig, für jeden bestimmten Elektrolyten hingegen charakteristisch ist, tritt besonders dann in den Vordergrund, wenn wir Salze zum Versuche heranziehen, die zur Hydratbildung befähigt sind. Es muss auffallen, dass wir es bei $NaOH$ und KOH mit Körpern zu thun haben, welche diese Eigenschaft besitzen, wie es u. a. neuerdings aus Versuchen von Forcrand[2]) hervorgeht. Ferner zeigt ein Vergleich der Tabelle 1 mit den Messungen von Rothmund, dass die Reihenfolge der Löslichkeiten durchwegs die gleiche ist, und so war man berechtigt, vermutungsweise anzunehmen, dass einer (in anbetracht der schwachen Dissociation des Acetylens) geringen Löslichkeitserhöhung eine ziemlich erhebliche Löslichkeitsverminderung entgegentritt, welche die erstere unter Umständen ganz verdecken kann.

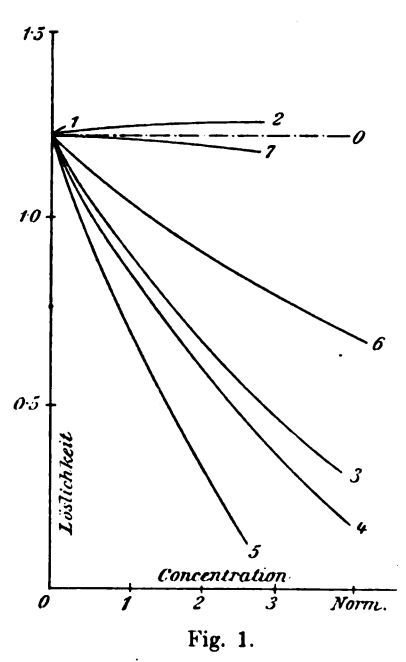


Fig. 1.

0 Wasser. 1. $^1/_2\,Ba(OH)_2$. 2. NH_4OH. 3. KOH. 4. $NaOH$. 5. $^1/_2\,Na_2SO_4$. 6. $^1/_2\,H_2SO_4$. 7. $C_2H_4O_2$.

Da ich im folgenden bei Besprechung meiner Resultate des öfteren auf den Verlauf der Kurve zu sprechen kommen werde, welche die Löslichkeitsänderung bei zunehmender Konzentration des Lösungsmittels für den Fall beschreibt, dass beide Faktoren gleichzeitig einwirken, sei es mir gestattet, die Ableitung in knapper Form zu bringen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900). [2]) Compt. rend. **133**, 157.

Bezeichnen wir mit:

l_0 die Löslichkeit des Acetylens in Wasser,
L die beobachtete Löslichkeit in der Base,
l die Löslichkeit in Basen, wie sie durch blosse Salzwirkung (Löslichkeitsverminderung) bestimmt wäre,
Δ die Löslichkeitsvermehrung (durch Salzbildung) ($= L - l$),
C C_{OH} die Konzentration der Hydroxylionen,

so lässt sich die Löslichkeitserhöhung durch Salzbildung, welche der chemischen Reaktion:

$$C_2H_2 + NaOH = C_2HNa + H_2O$$

und nach Weglassung der Überflüssigen:

$$C_2H_2 + OH' = C_2H' + H_2O$$

entspricht, nach dem Massenwirkungsgesetze durch die Gleichung:

$$\frac{[C_2H']}{[C_2H_2] \times [OH']} = \text{Konst.}$$

ausdrücken.

Nun ist für unseren Fall C_2H_2, die undissociierte Menge Acetylens mit grosser Annäherung (wegen der ausserordentlich kleinen Dissociation) gleich der Gesamtmenge gelösten Acetylens zu setzen, wenn man zunächst von der Salzbildung absieht und die Menge Acetylen in Rechnung bringt, welche, keinerlei chemische Reaktion vorausgesetzt, in Lösung geht, also: l_0; C_2H' wird dann gleich Δ (nach der Definition) $C'_{OH} = C$ zu setzen sein, und wir erhalten:

$$\frac{\Delta}{l_0 \times c} = \text{Konst.} = K. \tag{1}$$

Andererseits wissen wir, dass für die Löslichkeitserniedrigung die Relation[1]:

$$\frac{l_0 - l}{l_0} = K'c \tag{2}$$

erfüllt wird.

Für die gleichzeitige Einwirkung beider Faktoren besteht Koëxistenz von (1) und (2), und wir erhalten durch Einsetzen von l_0 aus (2) in (1), indem wir berücksichtigen, dass

$\Delta = L - l$ ist:

$$L = l \cdot \frac{1 + c(K - K')}{1 - K'c} = l_0 [1 + c(K - K')] \cdot$$

Die Gleichung ist die einer Geraden, für deren Anfangspunkt $(c = o): L = l = l_0$ gilt. Von hier ab wird sie ansteigen, wenn der

[1]) Rothmund, loc. cit.

Klammerausdruck > 1, also $K > K'$ ist, dagegen wird sie abwärts gerichtet sein, wenn $K < K'$ bleibt.

Ferner erhalten wir:

$$\varDelta = \frac{Klc}{1 - K'c} = Kl_0 c \cdot$$

Die Menge gebildeten Salzes ist also unabhängig von der Löslichkeitsbeeinflussung, dagegen ist sie der Löslichkeit in reinem Wasser proportional und steigt naturgemäss mit der Säurestärke und der Hydroxylkonzentration an.

Löslichkeitsbestimmungen am Äthylen.

Das Äthylengas wurde, wie üblich, aus Alkohol und Schwefelsäure dargestellt, mehrmals durch H_2SO_4 und $NaOH$ gewaschen, über $NaOH$-Lösung aufgefangen, dann mit konzentrierter H_2SO_4 in Berührung gebracht, bis etwa die Hälfte absorbiert war, endlich vor dem Gebrauche nochmals gewaschen.

Die Gasanalyse und die S. 537 beschriebene Probe waren mir eine Gewähr für seine Reinheit.

Für meinen Zweck war es vor allem wichtig, zu prüfen, ob ein willkürlich herausgegriffenes Salz (wegen seiner starken Wirkungen wählte ich Na_2SO_4) die gleiche Löslichkeitsbeeinflussung auf Äthylen wie auf Acetylen ausübt.

Als sich dies bestätigte, ging ich daran, die Löslichkeitsbeeinflussung durch $NaOH$, KOH und Ammoniak zu messen. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt, in welcher die Konzentrationen in Normalitäten ausgedrückt, die relativen äquivalenten Löslichkeitsbeeinflussungen mit K bezeichnet sind.

Tabelle 2.

Löslichkeit (L) des Äthylens bei 15° und der Beeinflussung (K) in:

Wasser		0·1593					
Konzentration		0·1	0·25	0·5	0·75	1·0	Mittel aus K
KOH	L	0·154	0·144	0·130	0·118	0·1056	—
	K	— 0·34	— 0·38	— 0·36	— 0·35	— 0·34	— 0·35
$NaOH$	L	0·153	0·144	0·128	0·114	0·101	—
	K	— 0·36	— 0·38	— 0·39	— 0·38	0·368	— 0·37
NH_4OH	L	—	0·157	0·156	0·155	0·154	—
	K	—	— 0·056	— 0·042	— 0·036	— 0·031	— 0·041
$^1/_2\, Na_2SO_4$	L	0·1525	0·1425	0·127	0·109	0·093	—
	K	— 0·425	— 0·42	— 0·41	— 0·42	— 0·415	— 0·414

Die gute Übereinstimmung der Löslichkeitsbeeinflussung durch $Na_2SO_4 = 41{\cdot}4\,\%$ mit dem für Acetylen gefundenen Werte $41{\cdot}2\,\%$ und den von Rothmund (l. c.) angegebenen, $42\,\%$, berechtigt uns, die anderen Zahlen zur Berechnung unserer früheren Gleichungen zu verwerten, indem wir mit ihrer Hilfe jeweilig die Werte von L für Acetylen berechnen und hiermit Zahlenangaben für Δ und K gewinnen.

Da die molekulare äquivalente Löslichkeitserniedrigung durch $NaOH$, KOH und Ammoniak für Äthylen durchwegs grösser ist, wie für Acetylen ($NaOH$ etwa $-0{\cdot}285$, KOH $-0{\cdot}26$, $NH_4OH + 0{\cdot}02$), entnehmen wir daraus schon qualitativ, dass das Acetylen saueren Charakter besitzt (Fig. 2). Um seine Acidität zu berechnen, setzen wir die mit Hilfe von L erhaltenen Werte Δ in Gleichung (1) S. 539 ein und bekommen so:

Tabelle 3.

	Konzentration	l	Δ	$100\,K$
KOH	0·1	1·172	0·013	10·7
	0·25	1·09	0·04	13·2
	0·5	0·99	0·066	10·9
	1·0	0·815	0·097	8·0
$NaOH$	0·1	1·165	0·015	12·3
	0·25	1·098	0·03	9·9
	0·5	0·975	0·065	10·7
	1·0	0·78	0·105	8·7
NH_4OH	0·25	1·210	0·010	8·2
	0·5	1·189	0·036	5·9
	1·0	1·172	0·058	5·0

Zieht man es in Betracht, dass zur Berechnung von K die Differenz zweier wenig verschiedener Zahlen benutzt wird, so ist die Konstanz befriedigend zu nennen, beim Ammoniak aber war keine gute Konstanz zu erwarten.

Vergleicht man K und K' aus Tabelle 2 und 3, so findet man bei $NaOH$ und KOH $K' > K$, beim Ammoniak $K' < K$; demzufolge erhebt sich die Lösungskurve im letzteren Falle über die Horizontale, während sie bei $NaOH$ und KOH abwärts gerichtet ist. Die nun bekannten Werte von K ermöglichen es uns aber weiter, die Dissociation des Acetylens annähernd zu berechnen.

Ziehen wir nämlich die zwei Gleichungen:

$$[H\cdot] \times [OH'] = 1{\cdot}14 \times 10^{-14} \tag{3}$$

und:

$$[C_2H'] \times [H\cdot] = c_0^2 \tag{4}$$

in eine Gleichung:

$$c_0^2 = \frac{[C_2H'] \times 1{\cdot}14 \times 10^{-14}}{[OH']} \tag{5}$$

zusammen, setzen darin: $[C_2H'] = \Delta$,
$[OH'] = c$,

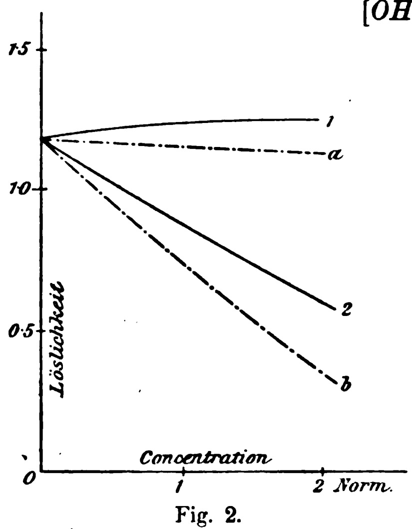


Fig. 2.

1. Löslichkeit von C_2H_2 in Ammoniak gef.
2. Löslichkeit von C_2H_2 in $NaOH$ gef.
a. Löslichkeit in Ammoniak ber. aus der Löslichkeit von C_2H_4.
b. Löslichkeit in $NaOH$ ber. aus der Löslichkeit von C_2H_4.

so erhalten wir (indem wir nur die erste Dissociationsstufe berücksichtigen) folgende Tabelle auf S. 542.

Die nahezu gleich starke Wirkung von $NaOH$ und KOH, die viel schwächere des Ammoniaks treten darin (Fig. 2) hervor, das Mittel der Konstante weist in den beiden ersteren Fällen eine gute Übereinstimmung auf; ihr Wert ist sehr klein. Es berechnet sich, dass Acetylen in einer unter Atmosphärendruck gesättigten Lösung eine Säure darstellt, deren Stärke etwa 4000 mal hinter derjenigen der Kohlensäure[1]) zurückbleibt, deren Dissociation etwa dem zehnten Teile der Dissociation des Wassers gleichkommt.

Tabelle 4.

Konzentration	Δ	$c_0^2 \cdot 10^{14}$	Mittel c_0^2	Konzentration der H-Ionen in ges. Acetylenlösung $\times 10^7$	Mittel $[H^\cdot]$
KOH					
0·1	0·013	0·147		0·122	
0·25	0·04	0·182	$0{\cdot}152 \cdot 10^{-14}$	0·135	$0{\cdot}12 \cdot 10^{-7}$
0·5	0·066	0·149		0·124	
1·0	0·097	0·111		0·105	
$NaOH$					
0·1	0·015	0·171		0·131	
0·25	0·03	0·134	$0{\cdot}143 \cdot 10^{-14}$	0·116	$0{\cdot}12 \cdot 10^{-7}$
0·5	0·065	0·148		0·122	
1·0	0·105	0·120		0·109	
NH_4OH					
0·25	0·010	0·045	—	—	—

Die Beständigkeit von Ag_2C_2, CuC_2 etc. im Wasser ist nur auf deren Schwerlöslichkeit zurückzuführen, der gelöste Anteil ist stark hydrolysiert. Es könnte noch befremden, dass Acetylen Silber aus

[1]) Nach den Angaben von Knox, Diese Zeitschr. **23**, 159 (1897).

Silbernitrat unter Freiwerdung von Salpetersäure fällt; doch drängt offenbar das anwesende $AgNO_3$ die spurenweise Dissociation des Ag_2C_2 so weit zurück, dass dieses praktisch aus der flüssigen Phase verschwindet.

Aus Analogiegründen ist anzunehmen, dass die Einführung einer negativen Gruppe in Acetylen dessen Dissociation erhöht; doch ist dies wohl schwer experimentell zu prüfen. Zwar hat Wallach einen Körper $CCl \equiv CH$ dargestellt, doch schliesst ihn seine Selbstentzündlichkeit von dem Versuche aus; Diacetylen wäre vielleicht zu verwenden, und es verbliebe noch die saure Natur von Säureestern wie $HC \equiv C - COOC_2H_5$ u. s. w. nachzuweisen, in welchen sich der Einfluss der negativen Karboxylgruppe geltend machen muss; ihre Untersuchung wird aber wohl durch ihre Hydrolyse erschwert sein.

Auch auf die Entwickelung von Acetylen aus Karbid und Wasser lassen sich einige Schlüsse ziehen, wenn man Acetylen und Wasser als Säuren betrachtet, die um eine Base konkurrieren. (Vergleiche Bredig und Usoff l. c.) Die Base verteilt sich bekanntlich im Verhältnisse der Säurestärken, gleiche Löslichkeit der Salze vorausgesetzt. Nun ist zwar die Löslichkeit des Calciumkarbids nicht bekannt; da aber nach der Bodländerschen Theorie die Löslichkeit zweier Salze derselben Base mit schwachen Säuren der Acidität dieser Säuren etwa proportional ist, können wir die Löslichkeit des Calciumkarbids gleich der des Hydroxyds setzen, eine Annahme, die zwar nicht korrekt, für eine rohe Überschlagsrechnung aber zulässig ist.

Nun ist die Löslichkeit des Acetylens im Wasser nahe $= 1$; ein Liter an Acetylen gesättigten Wassers ist daher an ersterem $\frac{1}{22 \cdot 4}$, an Wasser 55·5-normal. Setzen wir die Dissociation des Acetylens gleich $^1/_{10}$ der des Wassers, so folgt, dass die Reaktion der Acetylenentwickelung unter Atmosphärendruck zu 99·992 % vorgeschritten, also soviel wie vollständig sein muss.

Erhöhen wir die Acetylenkonzentration in der Lösung durch Druckvermehrung (wobei das Acetylen bis zu den höchsten Drucken dem Henryschen Gesetze folgen soll), so erhalten wir bei 12400 Atm. eine an Acetylen 555-norm. Lösung, in welcher die Hydrolyse nur mehr 50 % beträgt, steigern wir den Druck noch mehr, so wird sie noch weiter zurückgedrängt und beträgt bei einem Drucke von 12400×1000, also bei rund 12 Millionen Atm. ihrerseits nur mehr 0·001. Bei diesem Drucke wird Calciumkarbid mit Wasser kein Acetylen mehr entwickeln, Acetylen und $Ca(OH)_2$ in wässeriger Lösung quantitativ Calciumkarbid zurückbilden.

Zusammenfassung.

Es wurde an einem Beispiele gezeigt, dass die Löslichkeitsbeeinflussung, die ein Körper durch Zusatz von Elektrolyten, Basen etc. erfährt, zuweilen keine einfache Erscheinung ist. Es gelingt aber, die spezifische Wirkung des untersuchten Körpers von anderen zu trennen, wenn man seine Löslichkeitsbeeinflussung mit der eines nahestehenden Körpers vergleicht, vorausgesetzt, dass der letztere sich Zusätzen von indifferenten Elektrolyten gegenüber gleich verhält.

Auf diese Weise wurden Löslichkeiten von Acetylen und, als Vergleichskörper, von Äthylen gemessen, nachdem man sich überzeugt hatte, dass indifferente Elektrolyte auf beide Gase die gleiche Löslichkeitsbeeinflussung ausüben. Es ergab sich aus dem Vergleiche der erhaltenen Löslichkeitskurven, dass Acetylen eine — freilich überaus schwache — Säure ist. Die Existenzfähigkeit von Anionen: $C\equiv CH'$ und $C\equiv C''$ erscheint somit als festgestellt.

Der elektrische Leitungswiderstand des Stahles und des reinen Eisens.

Von

Carl Benedicks.

(Mit 5 Figuren im Text.)

1. Auf die Härte eines Metalles wirken hauptsächlich die Stoffe ein, die in dem betreffenden Metall gelöst sind; ferner ist es wahrscheinlich, dass äquivalente Mengen von z. B. *H*, *C*, *Cr*, *Wo* etc. den gleichen Härtezuwachs bewirken, wenn sie homogen gelöst in Eisen oder anderen Metallen vorkommen[1]).

Es ist schon lange bekannt, dass der elektrische Leitungswiderstand mit der Härte nahe verbunden ist und auf ähnliche Weise verändert wird[2]).

Es steht daher zu erwarten, dass auch der Leitungswiderstand in der Hauptsache von den angegebenen Umständen abhängig sein soll.

Als Teil einer umfassenderen Arbeit über die physikalischen Eigenschaften des Stahles habe ich auch Bestimmungen des elektrischen Leitungswiderstandes ausgeführt, und da sich das Resultat derselben als unerwartet übersichtlich erwiesen hat, mag schon jetzt das Wesentlichste mitgeteilt werden.

2. Das Untersuchungsmaterial war sog. Elektrostahl von Gysinge, aus Dannemora-Erz hergestellt und seinen Eigenschaften nach am nächsten englischem Tiegelgussstahl ähnlich. Er zeichnet sich durch grosse Homogenität und Freiheit von Gasen aus, wodurch vielleicht eben das regelmässige Resultat, das erhalten wurde, bedingt ist.

Von jedem Kohlenstoffgehalt (der niedrigste entspricht reinem Walloneneisen) lagen in der Regel drei cylindrische Proben vor (Länge = 200, Diameter = 8 mm), aus demselben Stück ausgeschmiedet, welches dann analysiert wurde.

---

[1]) Siehe des Verf. Aufsatz in dieser Zeitschr. **36**, 529 (1901).

[2]) C. Barus, Wied. Ann. **7**, 383 (1879). — V. Strouhal und C. Barus, Wied. Ann. **11**, 930 (1880).



Der Leitungswiderstand wurde an vier Stellen jedes Cylinders bestimmt, und zwar durch ungefähr dasselbe Verfahren, dessen sich Ebeling[1]) bedient hat. Die für jeden Kohlenstoffgehalt erhaltenen zwölf Bestimmungen variierten unbedeutend. — Nur für den niedrigsten Kohlenstoffgehalt war der Widerstand 2 % grösser in ungeglühtem Zustande, sonst war die Ausglühung ohne merkbaren Einfluss auf den Leitungswiderstand.

In Tabelle 1 werden die Analysen der untersuchten Proben angeführt.

Tabelle 1.

Nr.	*C*	*Si*	*S*	*P*	*Mn*	Analytiker
1	0·08%	0·03%	0·005%	0·009%	0·13%	*C. G. Särnström*
2	0·45	0·65	0·02	0·015	0·35	„
3	0·55	0 86	0·02	0·014	0·44	„
4	0·90	0·28	0·015	0·014	0·41	*Th. Norelius*
5	1·20	0·30	0·01	0·014	0·44	*C. G. Särnström*
6	1·35	0·26	0·015	0·014	0·54	*Th. Norelius*
7	1·50	0·12	0·02	0·013	0·29	*C. G. Särnström*
8	1·70	0·08	0·03	0·013	0·29	„

In Tabelle 2 werden die verschiedenen Proben angegeben, nach dem Leitungswiderstande geordnet. Ein *h* hinter der Nummer zeigt an, dass die Probe gehärtet war, was bei einer Temperatur von ca. 800° geschah (ausgenommen die beiden letzten, die bei Gelbhitze gehärtet wurden).

Tabelle 2.

Nr.	Karbidkohle	Gelöste Stoffe				Leitungswiderstand		
		Härtungskohle	Kohlenstoffwert von	Kohlenstoffwert von	Summe	Beob.	Berechn.	Diff.
	C	*C*	*Si*	*Mn*	ΣC	σ	σ	
1	—	0·08	0·013	0·028	0·121	10·5	10·8	— 0·3
1 h	—	0 08	0·013	0·028	0·121	10·9	10·8	+ 0·1
8	1·43	0·27	0·034	0·063	0·367	17·7	17·4	+ 0·3
7	1·23	0·27	0·051	0·063	0·384	17·9	17·9	0·0
4	0·63	0·27	0·118	0·089	0·477	20·2	20·4	— 0·2
5	0·93	0·27	0·127	0·096	0·493	20·9	20·8	+ 0·1
6	1·08	0·27	0·110	0·118	0·498	21·6	21·0	+ 0·6
2	0·18	0·27	0·274	0·076	0 620	23·9	24·2	— 0·3
3	0·28	0·27	0·363	0·096	0·729	27·6	27·2	+ 0·4
2 h	—	0·45	0·274	0·076	0·800	29·0	29·0	0·0
3 h	—	0·55	0·363	0·096	1·009	34·4	34·6	— 0·2
4 h	—	0·90	0·118	0·089	1·107	36·9	37·3	— 0·4
5 h	[0·14 ?]	1·20	0·127	0·096	1·423	[42·1]	45·7	[— 3·6]
6 h	—	1·35	0·110	0·118	1·578	49·6	49·9	— 0·3
7 h	—	1·50	0·051	0·063	1·614	50·6	50·8	— 0·2

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **16**, 87 (1896).



Der Leitungswiderstand σ ist in Mikrohm pro ccm angegeben.

Die Temperatur war $+16^{\circ}$ (ungefähr).

Um den Zusammenhang zwischen Leitungswiderstand und chemischer Zusammensetzung zu ermitteln, bin ich von folgenden Gesichtspunkten ausgegangen:

1. Es müssen vorzugsweise die im Eisen gelösten fremden Stoffe sein, welche auf den Leitungswiderstand Einfluss haben.

2. Es ist zu erwarten, dass äquivalente Mengen der gelösten fremden Bestandteile gleiche Wirkung ausüben sollen.

3. Soviel man weiss, kommen ***Si*** und ***Mn*** stets gelöst im Eisen vor; man hat wenigstens bei den kleinen Gehalten, um die es sich hier handelt, keine ausgeschiedenen chemischen Verbindungen mit diesen Stoffen konstatieren können.

4. In gehärtetem Stahl kommt der Kohlenstoff in gelöstem Zustande (Härtungskohle) vor (siehe die citierte Abhandl. des Verfassers).

Von Schwefel und Phosphor, die im vorliegenden Stahl in minimalen und wenig variierenden Mengen vorkommen, darf man wenigstens vorläufig vollständig absehen.

Zunächst wurden daher für die gehärteten Proben die Silicium- und Mangangehalte zu ihren entsprechenden äquivalenten „Kohlenstoffwerten" umgerechnet, d. h. die Analysenzahlen wurden durch die Atomgewichte der resp. Stoffe (28·4 und 55·0) dividiert und mit dem des Kohlenstoffs (12·0) multipliziert.

Die auf diese Weise erhaltenen „Kohlenstoffwerte" von Silicium und Mangan wurden zum Kohlenstoffgehalt addiert. Die Summe wurde als Ordinaten aufgeführt, während der Leitungswiderstand als Abscissen abgesetzt wurde (s. Fig. 1; $1h$, $2h$, . . .).

Es stellte sich heraus, dass die so erhaltenen Punkte auf einer geraden Linie liegen. Die Abweichungen sind sehr unerheblich und beinahe geringer als die event. unvermeidlichen Analysenfehler[1]).

Dies beweist unzweideutig, dass die obigen Annahmen der Wirklichkeit entsprechen.

Was ferner die ungehärteten Proben angeht, kann man nicht

[1]) Dass Nr. 5h eine grössere Abweichung zeigt, hängt davon ab, dass bei der Temperatur, bei welcher Nr. 1—5 gehärtet wurden, offenbar nicht mehr als etwa 1·1 % C vom Eisen gelöst werden. Wenn Nr. 6 bei dieser Temperatur gehärtet wurde, war σ nur 44·4, was 1·14% C in gelöstem Zustand entspricht; nach Härtung bei Gelbhitze war $\sigma = 49·6$, fast genau wie berechnet; diese höhere Temperatur muss also hinreichend hoch gewesen sein, um die vorhandene Kohlenstoffmenge, 1·35%, gänzlich in gelöstem Zustand zu erhalten.



im voraus sagen, wie der **Kohlenstoff** hier einwirken soll. ***Si*** und ***Mn***, die auch jetzt gelöst vorkommen, müssen dagegen die nämliche Rolle spielen wie vorhin. Versuchsweise wurde daher der zusammengezählte Kohlenstoffwert dieser Stoffe allein als Ordinaten abgesetzt mit dem Leitungswiderstand wie vorher als Abscissen.

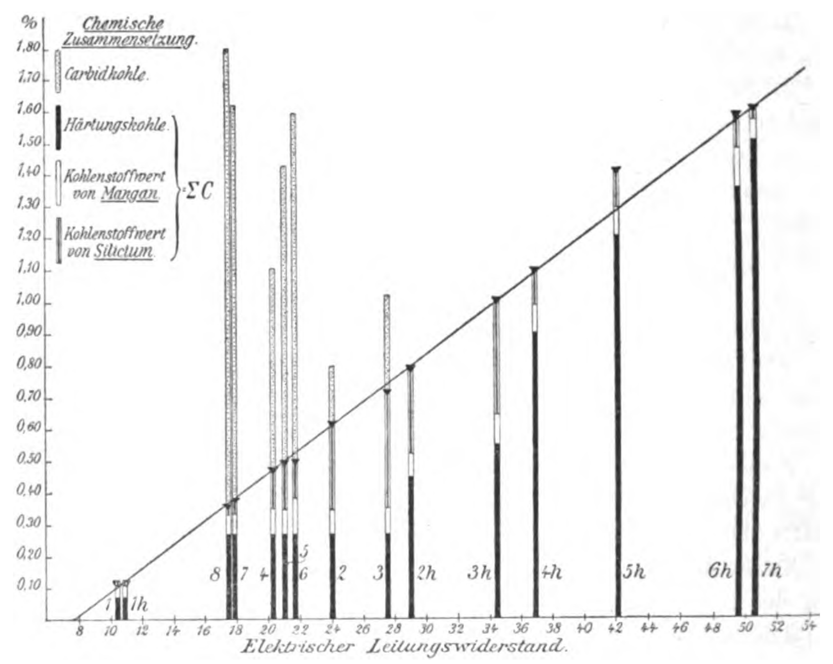


Fig. 1.

Es ergab sich hieraus, dass die so erhaltenen Punkte auf einem konstanten Abstand von der vorigen Linie lagen. Die vertikalen Abstände der verschiedenen Punkte (von dieser Linie) waren nämlich wie folgt:

Tabelle 3.

Nr.	Totaler Kohlenstoffgehalt	Vertikaler Abstand von der Linie; entsprechend Härtungskohle
2	0·45%	0·26%
3	0·55	0·28
4	0·90	0·26
5	1·20	0·27
6	1·35	0·29
7	1·70	0·28
		Durchschnittszahl 0·27%

Diese unerwartete Konstanz lässt sich nicht anders erklären als durch die Annahme, dass das Eisen **im ausgeglühten Zustande**, sobald

ein gewisser Überschuss von Karbidkohle vorhanden ist, konstant 0·27 % Kohlenstoff als Härtungskohle aufnimmt, sowie dass der übrige Kohlenstoffgehalt, die Karbidkohle, keinen nennenswerten Einfluss auf den Leitungswiderstand ausübt. (Eine sehr schwache, unregelmässige Steigerung des Widerstandes mit dem totalen Kohlenstoffgehalt ist indes vielleicht zu beobachten.)

Diese 0·27 % Härtungskohle, auf die ich sogleich zurückkomme, entsprechen somit der Löslichkeit des Kohlenstoffs im Eisen bei gewöhnlicher Temperatur, bei Überschuss von Karbidkohle.

Nimmt man demgemäss an, dass zu dem äquivalenten Silicium- und Mangangehalt der ungehärteten Proben 0·27 % Härtungskohle hinzukommen müssen, so fallen sämtliche Stahlproben, gehärtet oder ungehärtet, an einer und derselben geraden Linie entlang (Fig. 1).

Der Leitungswiderstand des Stahles lässt sich demnach ausdrücken durch eine lineare Funktion der Summe (ΣC) von den „Kohlenstoffwerten" der enthaltenen gelösten Stoffe (in %) nach folgender Formel:

$$\sigma = 7{\cdot}6 + 26{\cdot}8\,\Sigma C \text{ Mikrohm / ccm.}$$

Mit Hilfe dieser Formel sind die berechneten Werte in der vorletzten Kolumne der Tabelle 2 erhalten. Da der Unterschied zwischen berechneten und beobachteten Werten sehr unerheblich ist, ist es klar, dass die aufgestellte Formel die Veränderungen des Leitungswiderstandes genau wiedergiebt. Umgekehrt kann man natürlich durch Bestimmung des Leitungswiderstandes (in gehärtetem und in ungehärtetem Zustand) sowohl C als den zusammengezählten Si- und Mn-Gehalt berechnen.

3. Wird in der Formel $\Sigma C = 0$ gesetzt, d. h. nimmt man an, dass das Eisen absolut rein ist, so erhält man den Leitungswiderstand des absolut reinen Eisens: $\sigma = 7{\cdot}6$.

Dieser Wert liegt etwas niedriger als der niedrigste bisher für reines Eisen angenommene $\sigma = 9$ [1]). Um diese Abweichung zu erklären, braucht man indes in dem Eisen, das diesen Wert geliefert, nicht mehr als 0·05 % zusammengezählten „Kohlenstoffwert", oder, da das Eisen vermutlich ein elektrolytisches gewesen, nicht mehr als 0·004 % Wasserstoff annehmen. Also ein ausserordentlich reines Eisen!

Diese Methode, durch Extrapolieren den Leitungswiderstand absolut reiner Metalle zu bestimmen, dürfte grosse Anwendung finden können, da es kaum wahrscheinlich ist, dass das im vorigen gefundene Gesetz: Äquivalente Mengen verschiedener gelöster Stoffe vermehren den Leitungswiderstand um den gleichen Betrag, nur für das

---

[1]) Siehe Kohlrausch, Prakt. Physik (9. Aufl.) 595 (1901).

Eisen zutreffen sollte. Gegenwärtig kann ich diese Frage nicht entscheiden.

4. Die vorhergehenden Bestimmungen zeigten an, dass es in ausgeglühtem Stahl 0·27 % Kohlenstoff als Härtungskohle giebt (wenigstens wenn ein gewisser Überschuss von Karbid anwesend ist).

Da diese Frage zur richtigen Auffassung der verschiedenen Phasen des Systems Eisen—Kohlenstoff, das ja mit so grossem Erfolg von Bakhuis Roozeboom, Osmond, Le Chatelier u. a. m. behandelt wurde, von recht grossem Belang sein dürfte, habe ich versucht, einige Angaben zusammenzustellen, die dieses Resultat bestätigen und beleuchten können:

1. Es ist bekannt, dass der Kohlenstoff in ausgeglühtem Stahle nicht ausschliesslich im Karbid[1]) (Cementit) enthalten ist.

2. Osmond und Werth[2]) erhielten bei kolorimetrischen Bestimmungen an einem ungehärteten Stahle mit 0·85 % C, gleich nach der Auflösung des Stahles in Salpetersäure, einen Kohlenstoffgehalt von (scheinbar) 1·12 %. Dieser Überschuss, 1·12 — 0·85 % = 0·27 % C, entspricht offenbar demjenigen Teile des Kohlenstoffgehaltes, der bei einer gewöhnlichen Kohlenstoffbestimmung nach der Eggertzschen Methode gasförmig entweicht, und der mit grosser Wahrscheinlichkeit von Härtungskohle herrührt. Die gasförmig entweichende Kohlenstoffmenge wurde auch direkt auf 0·342 % C bestimmt (wirklich gewogen als CO_2: 0·215 %, als HCN: 0·050 %, Summa 0·265 % C).

3. Bei chemischer Analyse eines gewöhnlichen Gusseisens fanden Carnot und Goutal[3]) ausser Graphit und Karbidkohle auch 0·32 % C, „Carbone à l'état de sous-carbure non défini."

4. Durch langwieriges Glühen von Eisenkarbid wird dieses zerteilt und ergiebt Graphit.

So erhielt Osmond[4]) von Mr. Brustlein einen Tiegelstahl, der zweimal cementiert und somit anhaltend geglüht worden war. Derselbe enthielt 1·38 % Graphit und 0·24 % anderen Kohlenstoff. Arnold[5]) erhielt nach 72 stündigem Glühen eines Stahles mit 1·47 % C, 1·14 % Graphit und somit 0·33 % unveränderten Kohlenstoff.

---

[1]) Siehe H. v. Jüptner, Grundzüge der Siderologie I, 100 u. a. St. (1900).

[2]) Mém. de l'Artillerie de la Marine 1887, 227; siehe v. Jüptner, l. c. 163.

[3]) Annales des Mines (9) 18, 263 (1900). — The Metallographist 4, 286 (1900).

[4]) Bull. de la Soc. d'Encouragement (5) 6, 652 (1900). — The Metallographist 4, 150 (1901).

[5]) F. Osmond, loc. cit.

Stansfield[1]) fand in einem Eisen mit hohem Kohlenstoffgehalt, nur aus „Ferrit“ und Graphit bestehend, 0·22 % „combined carbon“.

Die letzten drei Angaben zeigen an, dass nach langwierigem Glühen, das das Eisenkarbid zerteilt und Graphit ergiebt, durchschnittlich 0·28 % C zurückbleiben, ohne in Graphit überzugehen. Es liegt die Annahme nahe, dass diese Menge C eben die im Eisen gelöst vorkommende ist.

5. Mannesmann[2]) hat die Löslichkeit von C in Eisen von verschiedenen Temperaturen durch Cementieren bestimmt. Er fand somit:

Temperatur	400°	760°	890°	960°	990°
Löslichkeit	0·35	0·50	1·0	1·5	2·0% C

An diese Werte schliesst sich der von mir gefundene Wert bei ca. 16°, 0·27%, trefflich an (siehe Fig. 2).

Diese Fig. 2 ist meines Erachtens sehr instruktiv für eine klare Auffassung des Härtens.

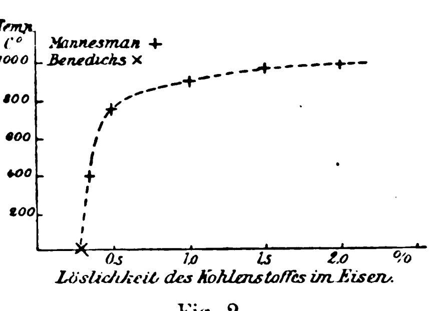


Fig. 2.

Hat man z. B. einen Stahl mit 1% C, dann ist nach langsamer Abkühlung bis zu gewöhnlicher Temperatur der Gehalt des gelösten Kohlenstoffes 0·27%. Wird der Stahl z. B. bis zu 600° erhitzt und dann plötzlich abgekühlt, dann bleiben etwa 0·4% C in Lösung: die „Härtung“ ist also sehr gering. Wird indessen die Temperatur bis auf etwa 700—800° gesteigert, wächst die Löslichkeit des C sehr schnell, so dass der grösste Teil des Kohlenstoffes gelöst wird. Ein plötzliches Abschrecken macht diese Lösung mit etwa 1% C bei gewöhnlicher Temperatur bestehen: die Härtung ist sehr kräftig geworden.

Es möge in diesem Zusammenhang hinzugefügt werden, dass, wenn die Existenz verschiedener allotroper Eisenmodifikationen angenommen werden muss (und das erscheint sehr wahrscheinlich), man nach den obigen Ergebnissen gezwungen ist, anzunehmen, dass „γ-Eisen“, welches im gehärteten Stahl vorkommen soll, den nämlichen Leitungswiderstand besitzt wie „α-Eisen“. Sonst würden die gehärteten Proben (2h—7h) nicht auf derselben geraden Linie liegen können

---

[1]) Iron and Steel Institut 1900, II, 317. — The Metallographist 3, 300 (1900).

[2]) Siehe H. v. Jüptner, Iron and Steel Institute 1901, I, 229; Grundzüge der Siderologie II, 50 (1901).

wie diejenigen, die aus weichem Eisen bestehen (1, 1h, sowie die im folgenden erwähnten, von Wedding untersuchten Eisendrähte).

Auch ist es gar kein Grund, anzunehmen, dass „γ-Eisen" durch grosse Härte ausgezeichnet sei. Die Härte kann genau dieselbe sein wie bei „α-Eisen": die Härtung wird einfach dadurch ermöglicht, dass „γ-Eisen" eine beträchtliche Menge C in Lösung erhalten kann (dies entspricht dem über etwa 700° gelegenen Teil der Kurve, Fig. 2), und der Bestand dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (durch Abschrecken) ist die Ursache der Härtung, es möge der molekulare Aufbau des Eisens in kaltem Zustand derjenige des „α-, β- oder γ-Eisens" sein.

6. Ein Kohlenstoffgehalt von ca. 0·25% spielt insofern eine gewisse Rolle innerhalb der Siderologie, als er die Grenze zwischen dem Vorkommnis von drei kritischen Punkten (A_3, A_2, A_1) und dem von zwei solchen (A_{32}, A_1) bildet (Osmond). — Ohne im stande zu sein, darauf einzugehen, möchte ich doch schliesslich erwähnen, dass die beiden Löslichkeiten des Kohlenstoffes im Eisen (bei gewöhnlicher Temperatur), die sich aus der vorliegenden Arbeit als sehr wahrscheinlich ergeben: 0·27% und (höchstens) 0·06—0·07% (siehe im folgenden), sehr nahe denjenigen kommen, die von Bakhuis Roozeboom[1]) vorschlagsweise angenommen werden: „γ-Krystalle" mit 0·35% und „α-Krystalle" mit 0·05% C.

Werden der Übersichtlichkeit halber die oben erwähnten Angaben zusammengestellt, so erhält man:

Osmond und Werth:	Bei Lösung in HNO_3 entweicht, kolorim. bestimmt	0·27% C
„ „ „	„ „ „ „ „ als Gase „	0·342
Carnot und Goutal:	Gusseisen enthält ausser Graphit und Carbid	0·32
Osmond-Brustlein:	Nach Zerteilung des Carbids bleiben zurück	0·24
Arnold:	„ „ „ „ „ „	0·33
Stansfield:	„ „ „ „ „ „	0·22
	Durchschnittszahl	0·29% C

Die Durchschnittszahl dieser Kohlenstoffgehalte, die mehr oder weniger unzweideutig als Härtungskohle auftreten, in ungehärtetem Eisen und Stahl vorkommend, zeigt ja eine sehr schöne Übereinstimmung mit der durch die Bestimmungen des Leitungwiderstandes oben hergeleiteten Zahl 0·27% C.

5. Es scheint mir äusserst wahrscheinlich, dass die Lösung mit 0·27% C, für deren Existenz ich oben mehrere Gründe vorgebracht habe,

[1]) Diese Zeitschr. 34, 437 (1900). — H. v. Jüptner, Grundzüge der Siderologie II, 18.

mit dem ziemlich wenig bekannten, im Stahle vorkommenden Strukturbestandteile **Sorbit** identisch ist.

Der Sorbit, der von **Osmond**[1]) entdeckt und beschrieben wurde, tritt als Strukturelement des Perlites auf.

Im allgemeinen wird angenommen, dass der Perlit aus wechsellagernden Lamellen von Karbid (Cementit) und **reinem** Eisen (Ferrit) bestehe. Indessen wird der eine Bestandteil des Perlites durch Jodtinktur (oder Süssholzextrakt) **dunkel gefärbt**; dies ist weder mit Cementit, noch mit Ferrit der Fall, dagegen charakteristisch für die Anwesenheit von **Härtungskohle**. Dieser Bestandteil, der dunkel gefärbt wird und daher wahrscheinlich etwas Härtungskohle enthält[2]), wird von **Osmond Sorbit** genannt. Der Härteunterschied zwischen den beiden Bestandteilen des Perlites ist auch nicht so gross, wie zu erwarten wäre zwischen Cementit und Ferrit. Aus diesen Gründen neigt **Osmond** zu der Ansicht, dass der Perlit nicht aus Cementit und Ferrit, sondern wahrscheinlich aus Cementit und Sorbit bestehe.

Das obige Resultat der Leitungswiderstandsbestimmungen scheint mir eine kräftige Stütze dieser Ansicht zu sein. **Der Perlit besteht nicht, wie allgemein angenommen worden, aus Cementit und Ferrit, sondern, wie Osmond hervorgehoben hat, aus Cementit und Sorbit**, mit welch letzterem die oben besprochene Lösung mit 0·27% C identisch sein dürfte. Inwieweit der Sorbit mit anderem Kohlenstoffgehalt auftreten kann, mag dahingestellt bleiben.

Es muss hervorgehoben werden, dass diese Zusammensetzung des Perlites die wahrscheinliche ist für Stahl mit 0·45—1·70% C, d. h. unter den Bedingungen, unter welchen die gesättigte Lösung mit 0·27% C besteht. Diese Lösung ist offenbar **nicht stabil**, wenn der Kohlenstoffgehalt genügend gering wird, da man Perlitstruktur, d. h. eutektisch ausgeschiedene kohlenstoffreichere Substanz, auch für Kohlenstoffgehalte bedeutend unter 0·27% nachweisen kann. In **kohlenstoffarmem** Stahl dürfte daher die eine Art der Lamellen des Perlites aus mehr oder weniger **reinem Eisen**[3]) (Ferrit) bestehen. Man wird demnach in der That zwei Arten von Perlit zu unterscheiden haben.

6. Ziemlich viele Forscher haben sich mit dem Leitungswiderstand des Eisens und des Stahles beschäftigt. Indessen ist es mir nicht ge-

---

[1]) Bull. de la Soc. d'Encouragement (4) **10**, 480 (1895); (5) **6**, 652 (1900). — The Metallographist **4**, 150 (1901).

[2]) Siehe die Darstellung v. Jüptners, loc. cit. 99 u. 100.

[3]) dessen Kohlenstoffgehalt höchstens 0·06—0·07 ist, siehe im folgenden.



lungen, andere derartige, auf Material, von dem Analysen mitgeteilt werden, sich beziehende Bestimmungen zu finden, als die, welche von Wedding, Johnson und neuerdings von Le Chatelier veröffentlicht wurden.

Da es offenbar von grossem Interesse ist, zu erfahren, ob die Angabe der genannten Gelehrten mit dem oben gewonnenen Resultat übereinstimmen, werden dieselben hier wiedergegeben, jedoch der Kürze wegen nur graphisch.

Wedding[1]) teilte 1888 eine hauptsächlich zu praktischen Zwecken vorgenommene Untersuchung über das Leitvermögen von Telegraphendrähten mit. Nach gebührender Umrechnung ist das Resultat derselben in Fig. 3 angegeben. Das Leitungsvermögen, im Verhältnis zu *Hg* angeführt, ist zu Leitungswiderstand in Mikrohm/ccm umgerechnet und als Abscissen angegeben. Als Ordinaten sind angesetzt die zusammengezählten „Kohlenstoffwerte" von sämtlichen fremden Stoffen: Phosphor (variierend zwischen 0·019 und 0·157%), Kohlenstoff (0·02—0·16%), Mangan (0·00—1·22%), Schwefel (0·00—0·08%) und Silicium (0·00—0·08%; 0·16 für No. 10 ist offenbar Druckfehler!). Die Werte sind als Kreuze eingezeichnet; sie bestätigen in ganz unerwartet deutlicher Weise das gewonnene Resultat. 15 von den 21 verschiedenen Proben können als der von mir gefundenen (auf der Fig. 3 gezogenen) geraden Linie sehr naheliegend bezeichnet werden. Die sechs anderen, die von derselben beträchtlich abstehen, sind gerade die Proben, welche

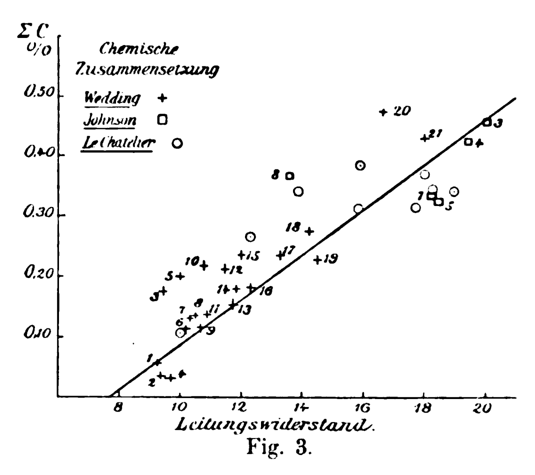


Fig. 3.

die höchsten Kohlenstoffgehalte haben — abgesehen von No. 5 deren Strukturverhältnisse nach Wedding von denen der übrigen gänzlich abweichen, und die ausserdem mehr Schwefel enthält, als irgend eine der anderen. Werden nämlich die übrigen fünf nach der Grösse der Abweichung geordnet, so erhält man folgende Reihe:

Nr.	20	3	10	12	15	(21)
C %	0·16	0·14	0·11	0·09	0·13	(0·11)

[1]) Elektrotechn. Zeitschr. **9**, 172 (1888).

Der Kohlenstoffgehalt der übrigen übersteigt nicht 0·08%.

Der Grund zu den Abweichungen dieser Proben den übrigen gegenüber ist also offenbar der, dass das Eisen in dem relativ kohlenstofffreien Zustand, um den es sich hier handelt (im ungehärteten Zustande), nicht mehr als höchstens 0·06—0·07 % *C* gelöst halten kann. Dies steht in völligem Einklang mit dem, was im vorhergehenden über das Zerfallen der als Sorbit angesetzten Lösung bei niedrigerem Kohlenstoffgehalt geäussert wurde.

Wenn man dieses berücksichtigt, zeigen Weddings Werte weit grössere Übereinstimmung, als man wohl hätte erwarten dürfen. — Es verdient vielleicht erwähnt zu werden, dass die drei Proben, die unterhalb der Linie liegen (2, 4 und 19), alle niedrigeren Mangangehalt haben als ihre Nachbarn.

Es ist hierdurch nachgewiesen, dass man nicht, wie Wedding meint, zu der mikroskopischen Struktur zu greifen braucht, um die Veränderungen der Leitungsfähigkeit zu erklären, sondern dass vielmehr die chemische Zusammensetzung allein hierzu genügt, falls sie in der oben angegebenen Weise berechnet wird[1]). Die Berechnung nach direkter Zusammenzählung des Mangan- und Phosphorgehaltes, welche Wedding mitteilt, ergiebt, wie er selbst hervorhebt, kein befriedigendes Resultat.

Für die vorliegende Arbeit sind die von Wedding mitgeteilten Bestimmungen deshalb von grossem Interesse, weil sie anzeigen, dass der Phosphor sich auf gleiche Weise verhält wie gelöster Kohlenstoff, Silicium und Mangan, was aus dem von mir verwendeten schwedischen Material nicht zu entnehmen war.

Einige Bestimmungen, die von Johnson[2]) herrühren, sind auch auf Fig. 3 als kleine Rechtecke eingetragen (seine Werte von σ, die in Ohm pro Grammmeter angegeben sind, wurden mit 12·8 multipliziert). Diese Werte geben nur teilweise eine gute Übereinstimmung; zwei Proben, die auf Fig. 3 nicht angegeben werden konnten, sind stark abweichend. Zu bemerken ist jedoch, dass Johnson selbst das Analysenresultat als nicht sehr zuverlässig bezeichnet.

Die Bestimmungen, welche Le Chatelier[3]) veröffentlicht hat, sind

---

[1]) Hiermit soll keineswegs geleugnet werden, dass nicht auch die Struktur durch dieselbe Ursache verändert wird, wie das Leitungsvermögen: chemische Zusammensetzung. Dagegen dürfte die von Wedding gemachte Einteilung der Leitungsdrähte in vier Gruppen nur eine scheinbare Berechtigung haben.

[2]) Chem. News **44**, 178 (1881).

[3]) Compt. rend. **126**, 1709 (1898).

nach derselben Berechnungsweise auf Fig. 4 eingeführt (auch als kleine Zirkel, auf Fig. 3). Die Bezeichnungen zeigen die Nummer jeder Probe innerhalb der drei Serien an, welche Le Chatelier zusammengestellt hat, um den Einfluss von resp. *C*, *Si* und *Mn* zu ermitteln; die Proben, die als am nächsten vergleichbar angegeben werden, sind durch gerade Linien verbunden.

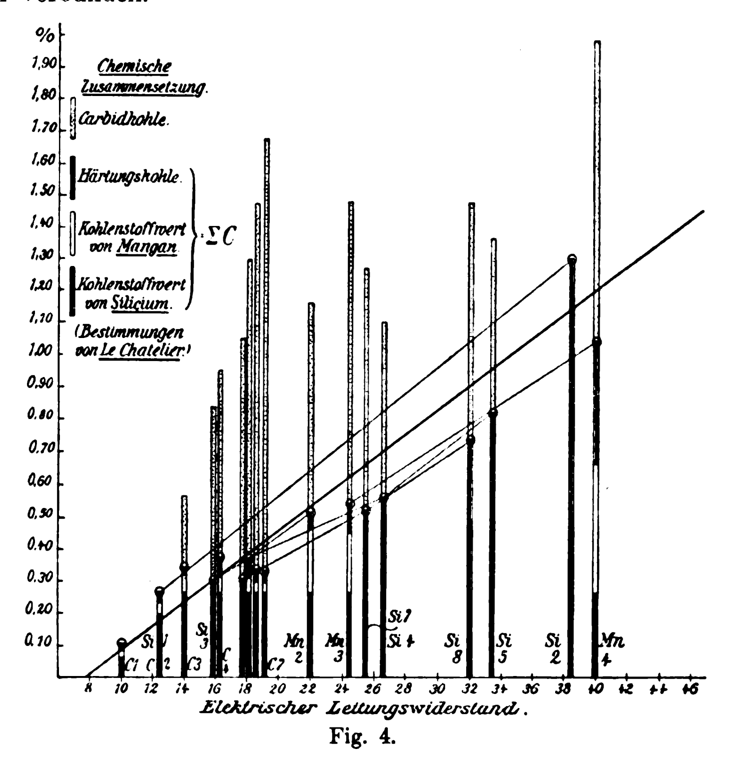


Fig. 4.

Einige von den Bestimmungen wie *Mn* 1 und *Mn* 2 fallen fast vollständig mit der oben erwähnten geraden Linie zusammen; die meisten liegen aber unterhalb derselben. Dies braucht nicht Wunder zu nehmen, da die Analysen offenbar abgerundet sind, so dass z. B. für die *Si*-Serie gar kein *Mn*-Gehalt angegeben wird, und sich über *P*- und *S*-Gehalt nirgends Angaben finden. Indessen ist ersichtlich, dass die Linien, welche die von Le Chatelier als am nächsten vergleichbar angeführten Proben verbinden, im grossen und ganzen meiner Linie parallel verlaufen.

Eine entschiedenere Abweichung könnte man darin finden, dass eine der Proben, *Si* 2, ein nicht ganz unerhebliches Stück oberhalb der Linie liegt. Indessen rührt die Abweichung sehr wahrscheinlich daher, dass in dieser Probe, die 2·6 % *Si* und nur 0·2 % *C* enthält,

bloss einige Hundertstel % *C* gelöst sind, ganz ebenso wie bei Weddings Nr. 20 mit 0·16 % *C*. Dies dürfte auch von der Probe *C* 2 (= *Si* 1) gelten, die ebenfalls 0·20 % *C* enthält.

Dagegen ist es unmöglich zu leugnen, dass in dieser Serie, von *C* 2—*C* 7, der Widerstand regelmässig mit dem totalen Kohlenstoffgehalt zu wachsen scheint, wie Le Chatelier hervorhebt, und dass also in der fraglichen Stahlsorte die Karbidkohle einen deutlichen, obwohl ziemlich schwachen Einfluss auf den Leitungswiderstand hat. Auch lässt sich dies vielleicht mit den in den *Si*- und *Mn*-Serien befindlichen Abweichungen von meiner Linie in Einklang bringen. Es ist ja nicht unmöglich, dass verschiedene Stahlsorten sich in Bezug auf die Karbidkohle ungleich verhalten können. Leider giebt Le Chatelier nicht an, auf welche Weise die von ihm untersuchten Stahlsorten hergestellt waren [1]).

Ein unmagnetischer Manganstahl mit 13 % *Mn* und dem Leitungswiderstand 80 konnte nicht bequem auf Fig. 4 wiedergegeben werden, fällt aber nicht weit von der geraden Linie. — Die Angaben, welche Le Chatelier in einer späteren Notiz [2]) über gehärtete Proben mitteilt, stimmen noch besser als die vorigen, ausgenommen zwei Proben mit *Cr*, deren σ nach Härtung bei 1100° grösser sind als berechnet. Vier Proben mit 5—2·7 % *Wo* zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung, wenn sie am meisten gehärtet sind. Es ist diesem hervorragenden Gelehrten nicht entgangen, dass ein Atom Härtungskohle den Widerstand genau ebenso sehr vermehrt wie ein Atom Silicium. Nach Le Chateliers Angaben wird der Leitungswiderstand um 5—7, durchschnittlich um 6·3 Mikrohm für ein gelöstes Atom (*C*, *Mn*, *Si*) auf 100 Atome der Lösung gesteigert. Die entsprechende Zahl, welche aus meiner Arbeit hervorgeht, ist 5·9, was ja sehr schön mit dem Durchschnittwert Le Chateliers übereinstimmt.

Zusammenfassung.

1. Äquivalente Mengen verschiedener Stoffe, im Eisen gelöst, vermehren dessen Leitungswiderstand um den gleichen Betrag. Dies ist direkt nachgewiesen für *C*, *Si* und *Mn*, sowie auch durch Weddings Bestimmungen für *P* [3]). Ein gelöstes Atom auf 100

---

[1]) Es ist zu bemerken, dass gewöhnlich der Gehalt an *Si* und *Mn* mit dem Kohlenstoffgehalt zunimmt, so dass man sehr häufig einen ungehärteten Stahl dürfte finden können, dessen σ scheinbar mit dem Kohlenstoffgehalt steigt, wie Le Chatelier hier gefunden.

[2]) Compt. rend. **126**, 1782 (1898).

[3]) und durch Le Chateliers für *Wo*.

Atome der Lösung vermehrt den Leitungswiderstand um 5·9 Mikrohm/ccm, was durch die Bestimmungen Le Chateliers bestätigt wird.

2. Im Eisen ausgeschiedenes Karbid hat kaum einen merkbaren Einfluss auf den Leitungswiderstand. Dies gilt von dem untersuchten Stahle, Gysinge-Elektrostahl; in dieser Beziehung verhalten sich vielleicht verschiedene Stahlsorten etwas ungleich.

3. Ungehärteter Stahl mit 0·45—1·70% C hält 0·27% in Lösung (Härtungskohle). Der Perlit dieses Stahles besteht daher nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, aus Karbid (Cementit) und reinem Eisen (Ferrit), sondern letzteres enthält 0·27% Härtungskohle.

4. Diese Lösung mit 0·27% C, für deren Existenz mehrere chemische Gründe vorgebracht sind, ist nicht beständig, falls nicht ein gewisser Überschuss von Karbidkohle anwesend ist. Bei niedrigem Kohlenstoffgehalt (z. B. 0·2%) kommt nicht mehr als höchstens 0·06—0·07% C im Eisen gelöst vor,

5. Die Lösung mit 0·27% C ist wahrscheinlich identisch mit Osmonds „Sorbit“.

6. Der Leitungswiderstand des Stahles bei gewöhnlicher Temperatur wird genau ausgedrückt durch die Formel:

$$\sigma = 7{\cdot}6 + 26{\cdot}8\,\Sigma C,$$

in welcher ΣC in Gewichtsprozenten die Summe von Härtungskohle und den „Kohlenstoffwert“ der übrigen im Eisen gelösten Stoffe angiebt.

7. Der Leitungswiderstand des absolut reinen Eisens ist demgemäss 7·6 Mikrohm/ccm.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Januar 1902.

Nachschrift.

15. Februar 1902.

In dem soeben erschienenen Heft 6 der Elektrotechnischen Zeitschrift bespricht Gumlich[1]) einige von den Herren Barrett, Brown und Hadfield[2]) mitgeteilte Bestimmungen vom elektrischen Leitungswiderstand von sieben verschiedenen analysierten Eisenproben. Unter diesen kommen solche mit 0·75—5·50% Aluminium vor, was uns hier besonders interessiert. Dass dieses gelöst vorkommt, ist deutlich, da sich nach Deville Eisen und Aluminium in allen Verhältnissen mischen

[1]) Elektrotechn. Zeitschr. 23, 101 (1902).

[2]) Scient. trans. of the Royal Dublin Soc. 2, 7 (1900).



und nach ihm, sowie nach Calvert und Johnson, die aluminiumreicheren Eisenlegierungen ausserordentlich hart und spröde sind[1]).

In Fig. 5 sind diese Bestimmungen eingetragen, die Berechnungsweise entspricht genau der vorigen. Auch ist hier die auf Seite 557 besprochene Probe mit 13% *Mn* (Le Chatelier) angegeben.

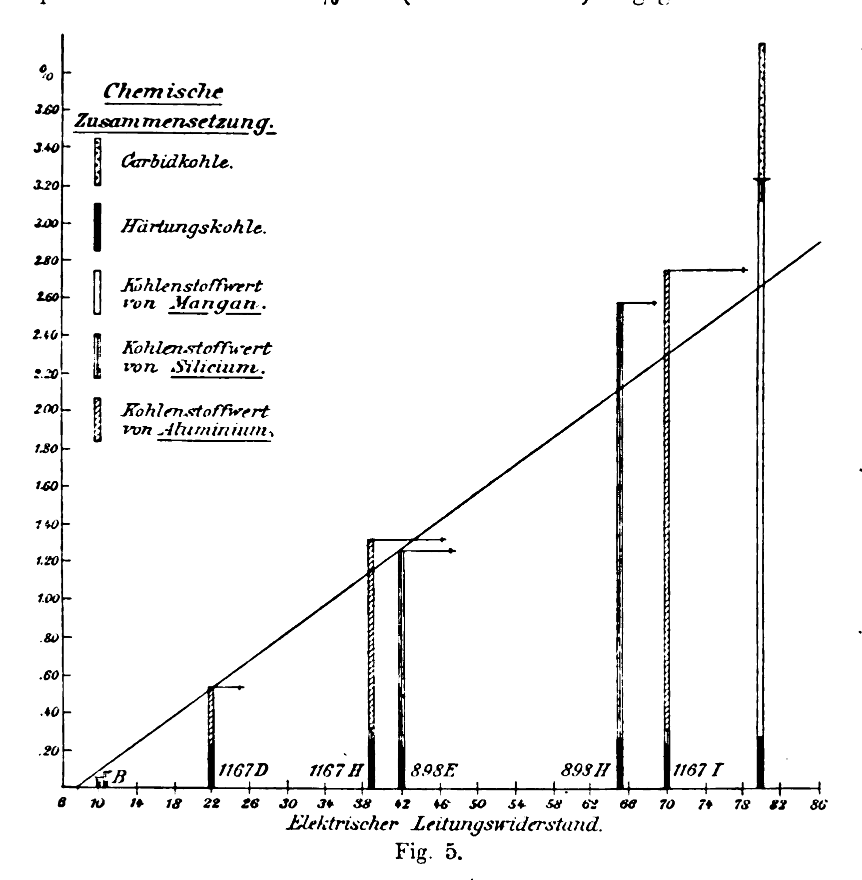


Fig. 5.

Wie man sieht, liegen diejenigen Proben, deren Widerstand 50 nicht übersteigt, sehr nahe der im vorigen gefundenen geraden Linie. (Für jede Probe werden zwei Widerstände angeführt, „angelassen“ und „nicht angelassen“; erstere fallen links.)

Die übrigen drei, deren Widerstand sehr gross ist, weichen von der geraden Linie merkbar ab. Wenn auch dazu beiträgt, dass der Kohlenstoffgehalt hier nicht, wie auf der Figur gezeichnet, gelöst vor-

[1]) Siehe H. Wedding, Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde 1, 417 1891—1896.

kommt, so scheint es doch aus diesen drei Proben wahrscheinlich, dass die bis zu $\sigma = 50$ völlig gerade Linie, für grössere σ nach oben gekrümmt wird. Was uns aber besonders interessiert, ist, dass Aluminium unzweideutig sich ganz ebenso verhält wie äquivalente Mengen von *C*, *Si*, *Mn*, *P* und *Wo*.

17. März 1902.

Das sehr wertvolle und umfassende Zahlenmaterial, das in der erwähnten Arbeit von Barrett, Brown und Hadfield enthalten ist — Herr Prof. Barrett hat mir gütigst ein Exemplar dieser Abhandlung zugestellt —, bestätigt grösstenteils sehr gut das von mir gewonnene Resultat; darauf näher einzugehen, würde aber hier zu weit führen. Nur sei erwähnt, dass die Verfasser die von 3% fremden Elementen herrührende Vermehrung des Widerstandes gefunden haben wie folgt:

Elemente:	*C*	*Al*	*Si*	*Mn*	*Cr*	*Ni*	*Wo*
Gefundene Vermehrung des σ durch 3%:	(75)	33	30	15	9	6	2
Gemäss der vorliegenden Arbeit berechnet sich:	80·4	35·6	34·0	17·5	18·5	16·4	5·2

(Die Verff. geben keine Zahl für *C* an; diese dürfte aber nach ihren Bestimmungen für kleinere *C*-Gehalte etwa 75 sein.) Für *C*, *Al*, *Si* und *Mn* ist ja die Übereinstimmung mit den von mir berechneten Werten eine sehr befriedigende. Betreffs *Cr*, *Ni*, *Wo* (sowie auch *Cu* und *Co*) ergiebt sich, dass im ungehärteten Zustande ein beträchtlicher Teil dieser Stoffe nicht gelöst vorkommt; es ist zu erhoffen, dass die Verff. ihre Proben auch im gehärteten Zustande untersuchen werden.

Dass kleine Mengen fremder Stoffe besonders stark einwirken — die Verff. bezeichnen dies als ein ungelöstes Problem —, beruht eben darauf, dass, wenn die Metalle nicht abgeschreckt sind, gewöhnlich nur kleine Mengen der fremden Bestandteile gelöst vorkommen; eine Ausnahme bilden nur im Eisen leichtlösliche Elemente, wie *Al*, *Si* und *Mn*.

Hopkinson[1]) hat einige Widerstandsbestimmungen an *Mn*-, *Si*-, *Cr*- und *Wo*-Stahl, sowohl ausgeglüht als gehärtet, mitgeteilt. Auch diese Messungen stehen mit meinem Resultat in gutem Einklang; einzige bemerkenswerte Abweichungen zeigen zwei gehärtete Proben von *Wo*-Stahl, deren σ zu 32 und 39 berechnet wird, während von Hopkinson thatsächlich 36·04 und 44·27 gefunden wurde.

[1]) Phil. Trans. 1885, II, 463.

Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle[1]).

Von

R. Hollmann.

(Mit 8 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

H. W. Bakhuis Roozeboom[2]) hat eine vollständige Übersicht über die bei der Bildung und Umwandlung von Mischkrystallen möglichen Erscheinungen mit Berücksichtigung des ganzen Konzentrationsgebietes theoretisch abgeleitet. Diese Abhandlungen gelten jedoch nur für die Bildung von Mischkrystallen aus Schmelzen und Umwandlungen, bei denen sich nur das Krystallsystem ändert. Auf gemischte Hydrate, die aus wässerigen Lösungen entstehen und bei der Umwandlung eine Spaltung erleiden, sind sie nicht anzuwenden. Bei der theoretischen Behandlung der Spaltungserscheinungen von Hydraten muss der Wassergehalt der festen und flüssigen Phasen als neue Variable berücksichtigt werden.

Als Grundlage folgender Ableitungen dient der Aufsatz von A. C. van Rijn van Alkemade[3]): „Graphische Behandlung einiger thermodynamischer Probleme über Gleichgewichtszustände von Salzlösungen mit festen Phasen". Die dort gewählte Darstellungsweise wird hier vollständig beibehalten und für den vorliegenden Fall weiter ausgeführt. Betreffs der Gestalt der Kurven und ihrer übrigen Eigenschaften muss auf den genannten Aufsatz verwiesen werden; die bez. §§ und SS. desselben sind in Klammern angeführt.

Es sollen nur solche Fälle ausführlicher behandelt werden, wo Mischkrystalle sowohl des mit n bezeichneten höheren Hydrats, als auch des niederen Hydrats m in allen Verhältnissen möglich sind. Ferner wird nur das während der Spaltung bestehende Gleichgewicht von zwei Hydratstufen berücksichtigt; wenn von einem Salzpaar mehr als zwei Hydrate existieren, so ist die Behandlung jedes weiteren Hydratpaares, welches gegenseitiger Umwandlung fähig ist, ganz analog zu führen.

---

[1]) Vorgetragen auf dem 11. Kongress Russischer Naturforscher und Ärzte in St. Petersburg am 5. Januar 1902 (23. Dezember 1901).

[2]) Diese Zeitschr. 30, 385 u. 413 (1899). [3]) Diese Zeitschr. 11, 289 (1893).



2. Gleichgewicht von Lösungen und Mischkrystallen von Hydraten.

Die Variablen sind 1. die Gibbssche Funktion ζ, 2. das Verhältnis der Einzelsalze, ausgedrückt in y g-Molekülen des Salzes B und $1-y$ g-Molekülen des Salzes A, und 3. die Wassermenge k in g-Molekülen, welche eine g-Molekel Salzanhydrid enthält. Gleichgewichtsbedingung ist, dass die Funktion ζ für ein System aus A, B und H_2O bei gegebener Temperatur und gegebenem konstanten Druck ein Minimum sei.

Zur graphischen Darstellung ist zunächst eine ζ-Fläche der Lösungen anzunehmen. Die Lösungen mögen in allen Verhältnissen stabil sein; somit ist die ζ-Fläche in allen Punkten konvex nach unten. Sie berührt die Ebenen ζY, ζK und $y = 1$ (§ 17, S. 308), siehe Fig. 1. Für jede Temperatur sind zur Darstellung der unvermischten festen Hydrate je zwei Punkte in den Ebenen ζK und $y = 1$ anzunehmen, welche den Wassergehalt der bezüglichen Hydrate als Abscissen und die Werte der Funktion ζ für die Einheit der Hydrate zu Ordinaten haben (§ 9, Seite 299). Bei der Temperatur, für welche Figur 1 gilt, mögen es die Punkte A_{m}, A_{n} und B_{m}, B_{n} sein. Da die Mischkrystalle des m- und n-Hydrats unter sich gleichen Wassergehalt haben, liegen die ζY-Kurven der Mischkrystalle in den Ebenen $K = k_{m}$ und

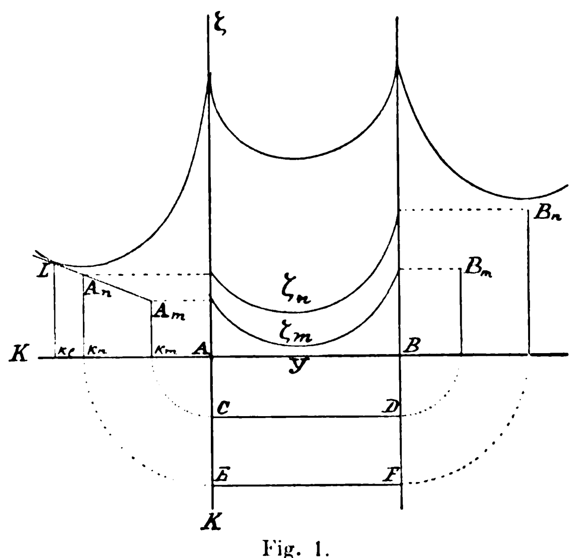


Fig. 1.

$K = k_{n}$. Sind die mit m bezeichneten Mischkrystalle wasserfrei, so ist $k_{m} = 0$ zu setzen. Gemäss der Annahme, dass die Mischkrystalle in allen Verhältnissen stabil sind, sind ihre ζY-Kurven überall konvex nach unten (§ 32, S. 324). Diese Kurven werden in der Folge mit ζ_{m} und ζ_{n} bezeichnet werden. In Fig. 1 sind die ebenso bezeichneten Projektionen derselben auf die Ebene ζY und ihre Projektionen auf die Ebene YK in Gestalt der beiden Geraden CD und EF dargestellt.

Um die Lösung zu finden, die mit Mischkrystallen von gegebener

Zusammensetzung im Gleichgewicht ist, ist durch den entsprechenden Punkt der ζ_m-, resp. ζ_n-Kurve eine Tangente zu ziehen und durch diese eine Tangentialebene an die ζ-Fläche zu legen. Die Koordinaten der Projektion des Berührungspunktes mit dieser letzteren auf die *YK*-Ebene geben die Zusammensetzung der gesuchten Lösung an (§ 31, S. 323). Wird diese Konstruktion für jeden Punkt der ζ_m- und ζ_n-Kurven wiederholt, so entstehen zwei abwickelbare Flächen, die als *m*- und *n*-Flächen unterschieden werden mögen.

Bei kontinuierlicher Temperaturänderung (wobei der Druck konstant bleibt) erleiden die ζ-Fläche und die *m*- und *n*-Flächen kontinuierliche Formveränderungen; ebenso ändert sich ihre gegenseitige Lage.

3. Die Spaltungserscheinungen.

Es ist eine solche Temperatur denkbar, bei der die *n*-Fläche vollständig über der *m*-Fläche liegt. Bei dieser Temperatur sind nur Mischkrystalle des *m*-Hydrats in Berührung mit ihren Lösungen stabil, weil jeder Punkt der *n*-Fläche für die nämlichen Werte von *Y* und *K* grössere Werte der Funktion ζ aufweist, als der entsprechende Punkt der *m*-Fläche. Bei sinkender Temperatur nähern sich die beiden Flächen einander, bis sie sich berühren, um sich später zu schneiden. Je nachdem, wo die Berührung und Schneidung stattfindet, können drei typische Fälle eintreten, die den Typen 1—3, die von Bakhuis Roozeboom für die Bildung von wasserfreien Mischkrystallen abgeleitet worden sind, vollkommen analog sind.

1. Typus.

Die Spaltungspunkte der Mischkrystalle liegen zwischen denen ihrer Komponenten.

Die Berührung der *m*- und *n*-Flächen möge zuerst in der ζK-Ebene erfolgen, und zwar längs der Geraden $A_m L$ (s. Fig. 1). Das Bild in dieser Ebene ist das der Fig. 8 (§ 11. S. 301) von van Rijn van Alkemade geworden, und die Temperatur, für welche Fig. 1 gilt, ist die Spaltungstemperatur des reinen Salzes A_n. Sinkt die Temperatur unter diesen Punkt, so gerät ein Teil der *n*-Fläche unter die *m*-Fläche, und damit ist die Möglichkeit der Entstehung von Mischkrystallen des höheren Hydrats *n* gegeben. Um nun die Zusammensetzung der verschiedenen Mischkrystalle und der Lösung, welche bei dieser Temperatur im Gleichgewicht sind, zu finden, ist eine Tangentialebene zu legen, welche die ζ_m- und ζ_n-Kurven und die ζ-Fläche gleichzeitig berührt

was immer möglich ist, sobald die *m*- und *n*-Flächen sich schneiden[1]). Projiziert man die drei Berührungspunkte auf die *YK*-Ebene, so geben die Koordinaten dieser Projektionen die Zusammensetzung der bei der Spaltung koëxistierenden *m*- und *n*-Mischkrystalle und ihrer gemeinschaftlichen Lösung an. Verbindet man die drei Punkte untereinander, so stellt jeder Punkt innerhalb des entstandenen Dreiecks die Gesamtzusammensetzung eines Systems aus den drei Phasen dar, welche durch die Eckpunkte des Dreiecks repräsentiert werden. Ein Punkt auf den Seiten des Dreiecks entspricht einem System aus zwei Phasen: einer flüssigen und je einer festen, oder aus zwei festen Phasen.

Bei weiter sinkender Temperatur kommt ein immer grösseres Stück der *n*-Fläche unter die *m*-Fläche zu liegen. Das Tangentialdreieck rückt immer näher zur Ebene $y = 1$, bis es bei der Spaltungstemperatur des zweiten reinen Salzes B_n zu einer Tangente in dieser Ebene zusammenschrumpft. Bei noch tieferen Temperaturen liegt die *m*-Fläche gänzlich oberhalb der *n*-Fläche. Bei diesen Temperaturen sind Mischkrystalle des Hydrats *m* trotzdem existenzfähig, doch können sie sich nur mit *n*-Krystallen, nicht mit einer Lösung, in einem absolut stabilen Gleichgewicht befinden (§ 11. S. 302, Fig. 10).

Um die Darstellung im Raum durch eine solche in der Ebene zu ersetzen, wodurch sie an Übersichtlichkeit gewinnt, denke man sich die ζ_m- und ζ_n-Kurven, sowie die Teile der Berührungskurven der ζ-Fläche einerseits und der *m*- und *n*-Flächen andererseits, welche stabilen Lösungen entsprechen, in der Richtung des Tangentialdreiecks und parallel der ζK-Ebene auf die ζY-Ebene projiziert. Man erhält auf diese Weise drei Kurven in einer Ebene mit einer gemeinsamen Tangente, der Projektion des Tangentialdreiecks. Daraus folgt, dass die drei Kurven sich stets so schneiden, dass eine Tripeltangente gezogen werden kann. Die Abscissen der drei Berührungspunkte geben das Verhältnis der wasserfreien Salze in den drei koëxistierenden Phasen an. Fig. 2 I ist für die Spaltungstemperatur des Salzes B_n gezeichnet, III für die des Salzes A_n, während II einer mittleren Temperatur entspricht. Bei dieser Temperatur sind in Berührung mit ihren Lösungen absolut stabil: *m*-Mischkrystalle von *A* bis *a*, *n*-Mischkrystalle von *b* bis *B*, und *m*-Mischkrystalle von der Zusammensetzung *a* mit *n*-Krystallen der Konzentration *b* und ihrer gemeinsamen Lösung, in welcher das Verhältnis der Salze *c* ist.

[1]) Aus dieser Konstruktion folgt, dass die erzeugenden Linien der *m*- und *n*-Flächen, welche sich in einem Punkt der ζ-Fläche schneiden, in der Tangentialebene liegen. Verbindet man die Endpunkte dieser erzeugenden Linien, welche auf den ζ_m- und ζ_n-Kurven liegen, durch eine Gerade, so entsteht ein Tangentialdreieck.



Zu beachten ist, dass jede der drei Ordinaten einen anderen Nullpunkt hat, da die Projektionsrichtung im allgemeinen nicht parallel der YK-Ebene ist. In der Fig. 2 I—III (und den folgenden entsprechenden Figuren) ist darum zur Bezeichnung der Vertikalaxe das Zeichen (ζ) gewählt.

Vereinigt man die zusammengehörigen Y-Werte mit den entsprechenden Temperaturen zu einem YT-Diagramm, so entsteht eine Figur, wie 2 IV [1]). Die mit m und n bezeichneten Kurven grenzen im Zeichenfeld zwei Gebiete ab: unterhalb der n-Kurve sind in Berührung mit ihrer Lösung nur Mischkrystalle des Hydrats n stabil, oberhalb der m-Kurve nur solche des Hydrats m. Je zwei durch eine Horizontale verbundene Punkte dieser Kurven stellen die miteinander bei der entsprechenden Spaltungstemperatur im Gleichgewicht befindlichen m- und n-Mischkrystalle vor, während der Schnittpunkt dieser Horizontalen mit der l-Kurve die zugehörige Lösung repräsentiert. Ein Punkt auf der Horizontalen entspricht einem System aus Mischkrystallen m und n mit ihrer Lösung.

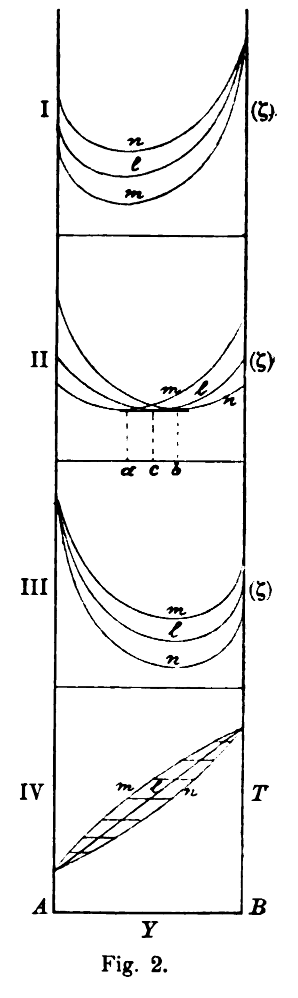


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt eine grosse Ähnlichkeit mit den Diagrammen von Bakhuis Roozeboom, doch ist ausser der besprochenen Abweichung im Wert

[1]) Experimentell würde man etwa auf folgendem Wege zur Konstruktion eines solchen Diagramms gelangen. Durch Krystallisationsversuche bei Temperaturen zwischen den Spaltungspunkten der reinen Salze werden Löslichkeitsbestimmungen der Mischkrystalle ausgeführt. Man erhält so für jede Temperatur eine Löslichkeitskurve, welche eine der von Roozeboom (Diese Zeitschr. 8, 504. 1891) abgeleiteten Gestalten besitzt. Bei der Spaltungstemperatur von A_n erhält man noch eine kontinuierliche Löslichkeitskurve des n-Hydrats. Bei höheren Temperaturen bis zum Spaltungspunkt von B_n, wo eine geschlossene m-Kurve existiert, treten zwei Kurvenstücke mit einer Lücke auf, die sich mit steigender Temperatur von einer Ecke des Diagramms bis zur gegenüberliegenden verschiebt. Denkt man sich eine Temperaturaxe senkrecht zur yl-Ebene y sei das Verhältnis der Salze in den Krystallen, l in den Lösungen), so beschreiben die Endpunkte der m- und n-Kurven zwei ylT-Kurven, aus denen die Daten zur Konstruktion von Fig. 2, IV zu entnehmen sind. Auf diese Weise ist die Skizze Fig. 8, S. 575, entworfen worden.

der Ordinaten noch folgender Unterschied zu konstatieren. Während dort in den YT-Diagrammen die obere Kurve stets die der flüssigen Phase (L) ist, kann hier jede der drei Kurven die Lösungskurve (l) sein. Welche es in jedem einzelnen Fall ist, hat das Experiment zu entscheiden. Soviel wir über die Löslichkeit von Mischkrystallen wissen, kann die Lösung sowohl reicher als ärmer an der einen Komponente sein, als die zugehörigen Mischkrystalle.

Was das Verhältnis der Komponenten in den koëxistierenden m- und n-Mischkrystallen anbetrifft, so giebt Fig. 3 darüber Rechenschaft. Sie gilt für eine solche Temperatur, bei welcher sich die m- und n-Flächen schneiden. Die untere Hälfte der Figur zeigt die Projektion des Tangentialdreiecks auf die YK-Ebene. Wenn B_n die höhere Spaltungstemperatur hat, so bewegt sich das Tangentialdreieck bei steigender Temperatur von links nach rechts im Sinne des Pfeiles. Daraus folgt, dass die Kurven m, n und l im YT-Diagramm so verlaufen, wie im oberen Teil der Figur 3 angegeben ist. Da bei der angedeuteten Bewegungsrichtung des Tangentialdreiecks der Punkt M immer links von der Schnittlinie der Flächen m und n liegt, und der Punkt N rechts von derselben (während der Punkt L zwischen M und N oder links von diesen Punkten (L_1) oder rechts (L_2) liegen kann), wird die n-Kurve im YT-Diagramm in vertikaler Richtung immer unter der m-Kurve liegen. Aus den Abscissenwerten dieser Kurven für irgend eine bestimmte Temperatur folgt die allgemeine Regel: **Die Mischkrystalle des höheren Hydrats sind im Vergleich mit denen des niedrigeren Hydrats, welches sich bei der Spaltung bildet, stets reicher an der Komponente, durch deren Zusatz die Spaltungstemperatur erhöht wird.** Dieses stimmt mit der von Roozeboom für wasserfreie Mischkrystalle aufgestellten Regel überein.

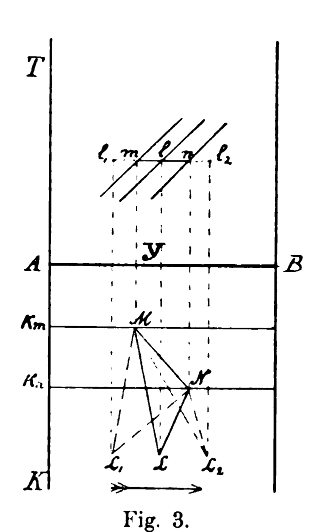


Fig. 3.

Dieselbe Fig. 3 gestattet, die während der Spaltung vor sich gehenden Veränderungen in der Zusammensetzung der koëxistierenden Phasen zu verfolgen. Die Bedingungen, unter denen die Spaltung, resp. Rückbildung des höheren Hydrats sich vollzieht, müssen folgenden Anforderungen genügen:

Erstens soll die Masse jeder Komponente des Systems vor und

nach der Reaktion dieselbe sein; die Spaltung und Rückbildung wird nur durch Zu-, resp. Abfuhr von Wärme bewirkt. Verwitternde Hydrate und eindunstende Lösungen sind somit ausgeschlossen.

Zweitens muss das Verhältnis der Komponenten des Systems (A, B und H_2O) so gewählt werden, dass durch Veränderung der Temperatur innerhalb eines gewissen Intervalls keine der ursprünglich anwesenden Phasen zum Verschwinden kommt, bevor die Umwandlung stattgefunden hat. Mit anderen Worten muss bei steigender Temperatur die Menge der Krystalle so gross sein, dass sie sich nicht durch ihre mit der Temperatur zunehmende Löslichkeit unter dem Spaltungspunkt auflösen. Bei sinkender Temperatur muss dagegen die Wasserkonzentration des Systems hinreichend gross sein, um das Hydrat mit höherem Wassergehalt bilden zu können.

Jeder Punkt im YK-Diagramm (Fig. 3) stellt, ohne Rücksicht darauf, ob Gleichgewicht bestehen kann oder nicht, ein System aus den drei Komponenten A, B und H_2O vor. Den eben gestellten Anforderungen wird im allgemeinen jedes System genügen, welches durch einen Punkt repräsentiert wird, der bei irgend einer Temperatur durch Verschiebung des Tangentialdreiecks in dasselbe eintritt[1]).

Gehen wir bei steigender Temperatur von einem Einphasensystem aus, so liegt der entsprechende Punkt im räumlichen Diagramm auf der ζ_n-Kurve, seine Projektion auf der Geraden $K = k_n$ (Fig. 3). Er tritt beim Punkt N in das Dreieck und verlässt es in einem Punkt der Seite ML. Die Spaltung wird sich somit innerhalb eines Temperaturintervalls vollziehen, dessen Grösse von der Länge des Weges abhängen wird, den der Punkt scheinbar innerhalb des Dreiecks zurücklegt.

Ist vor der Spaltung ein homogenes Zweiphasensystem gegeben, so wird es durch einen Punkt auf der Fläche dargestellt, welche die ζ_m- und ζ_n-Kurven einhüllt. Seine Projektion trifft bei steigender Temperatur die Seite MN des Dreiecks und verlässt es bei einem Punkt der Seite ML, näher zu M wie im vorigen Fall.

Schliesslich wird ein heterogenes Zweiphasensystem durch einen Punkt der n-Fläche dargestellt. Seine Projektion trifft die Seite NL und verlässt das Dreieck in einem Punkt der Seite ML, näher zu L.

In jedem der drei genannten Fälle wird eine Zeitlang ein heterogenes Dreiphasensystem aus m- und n-Mischkrystallen und einer Lösung

[1]) Statt die Verschiebung des Dreiecks zu verfolgen, kann man sich die Bewegung des Punktes in entgegengesetzter Richtung vorstellen.



auftreten, und nach der Spaltung ein heterogenes Zweiphasensystem aus *m*-Krystallen und ihrer Lösung nachbleiben[1]).

Die Gesamtmenge der Komponenten des Systems A, B und H_2O verteilt sich nun während der Spaltung in der Weise zwischen den durch die Eckpunkte des Tangentialdreiecks repräsentierten Phasen, dass der Schwerpunkt der dort gedachten Massen der Einzelphasen in jedem Augenblick in dem Punkt liegt, welcher das System darstellt. Während die Gleichgewichtstemperatur beständig steigt, nimmt der Gehalt an der einen Komponente im höheren Hydrat ab und im niedrigeren Hydrat zu. Da die Grösse des Spaltungsintervalles wesentlich von der Lage des Punktes L abhängt, so kann erstere nur aus Diagrammen ersehen werden, die eine K-Axe besitzen, und nicht aus den YT-Diagrammen, wovon man sich durch den Vergleich der oberen und unteren Hälfte der Fig. 3 leicht überzeugen kann.

2. Typus. **Die Spaltungskurve weist ein Maximum auf.**

Zur weiteren Ableitung benutzen wir Flächendiagramme, wie Fig. 2. Aus dem S. 564 Gesagten folgt, dass die Temperatur, bei welcher an alle drei Kurven eine gemeinsame Tangente gezogen werden kann, eine Spaltungstemperatur ist. Die Krümmung der Kurven kann nun derart sein, dass schon oberhalb der Spaltungspunkte beider Einzelsalze die Möglichkeit, eine Tripeltangente zu ziehen, eintritt. Dabei sind zwei verschiedene Fälle denkbar.

a. Alle drei Kurven können sich gleichzeitig in einem Punkt berühren (Fig. 4 I). Im räumlichen Diagramm würde das Tangentialdreieck durch eine Gerade parallel der ζK-Ebene vorgestellt werden. Bei sinkender Temperatur besteht eine Zeitlang die Möglichkeit, je zwei Tripeltangenten zu ziehen, wie in Fig. 4 II[2]), bis beim Spaltungspunkt des einen reinen Salzes, z. B. B_n, eine Tangente verschwindet (Fig. 4 III). Bis zum Spaltungspunkt des anderen Salzes, A_n, giebt es nur noch eine Tripeltangente, die dort auch aufhört. Fig. 4a zeigt die Lage der Kurven im YT-Diagramm.

---

[1]) In solchen Fällen, wo, wie beim $Na_2S_2O_3.5\,H_2O$, das niedere Hydrat, resp. Anhydrid sich in dem bei der Spaltung freiwerdenden Krystallwasser vollständig auflöst, kann während und nach der Spaltung eine feste Phase weniger anwesend sein. Geht man jedoch von einem Gemenge beider Hydrate mit genügend kleiner Wasserkonzentration aus, so treten auch hier bei der Spaltung alle drei Phasen auf.

[2]) Da die Projektionsrichtungen längs der beiden Tangentialdreiecke nicht dieselben sind, sind nur die Teile der Kurven gezeichnet, an denen die Tripeltangenten liegen.



b. Es kann der Fall eintreten, dass die (ζ_m)-Kurve die (ζ_l)-Kurve schon geschnitten hat, wenn die (ζ_n)-Kurve jene erst berührt, wodurch die Möglichkeit der ersten Tripeltangente entsteht, wie in Fig. 4 IV. Hieraus ergiebt sich eine Lage der Kurven im YT-Diagramm, wie sie in Fig. 4 *b* gezeichnet ist.

Das Verhältnis der Salze *A* und *B* in den Mischkrystallen mit der höchsten Spaltungstemperatur muss dasselbe sein, wie in ihrem krystallisierten Spaltungsprodukt, während es in der Lösung ein anderes sein kann. Wenn das Verhältnis auch in den Mischkrystallen beider koëxistierender Hydrate verschieden wäre, so würde ein Teil der *n*-Kurve über der *m*-Kurve liegen, was der Regel S. 566 widerspricht.

Ein Beispiel für den Typus 2 b. ist die Kombination *MnCu*-Vitriol (s. w. u.).

3. Typus.

Die Spaltungskurve besitzt ein Minimum.

Die Krümmung der Kurven kann schliesslich eine solche sein, dass sie sich noch unterhalb der Spaltungstemperaturen der beiden reinen Salze so schneiden, dass Tripeltangenten gezogen werden können. Auch hier werden bei einer Reihe von Temperaturen je zwei Tripeltangenten möglich sein, die schliesslich bei einer unteren Temperaturgrenze, dem Minimum der Spaltungskurve, zu einer Tangente zusammenfallen. Je nachdem alle drei Kurven sich dabei in einem Punkt berühren, oder die (ζ_m)- und (ζ_n)-Kurven sich berühren, während sie von der (ζ_l)-Kurve geschnitten werden, können auch hier zwei Fälle unterschieden werden. Ihre Ableitung erhält man aus der vorigen, wenn man

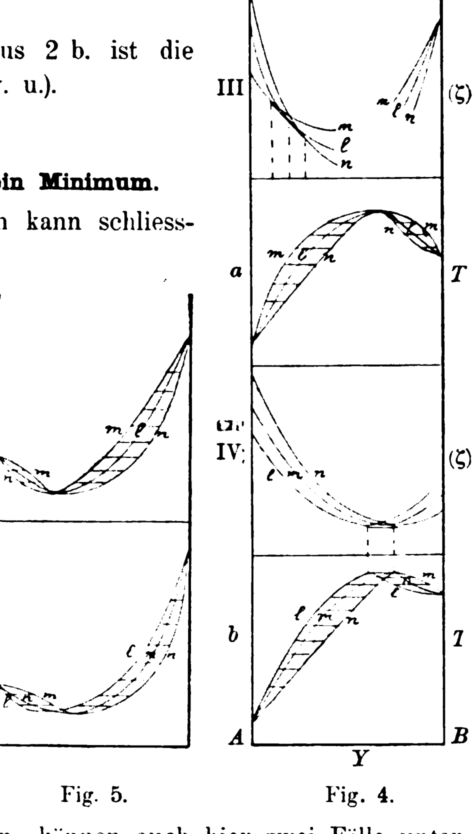


Fig. 5. Fig. 4.

statt „sinkender“ Temperatur „steigende“, und statt „höchsten“ — „niedrigsten“ Spaltungspunkt liest. Die entsprechenden YT-Diagramme sind in Fig. 5, *a* und *b* dargestellt.

Für Fälle von beschränkter Mischbarkeit und Spaltungserscheinungen von mehr als einer Hydratstufe lassen sich den von Bakhuis Roozeboom aufgestellten Typen analoge für wasserhaltige Mischkrystalle ableiten. Die YT-Diagramme sind durch das Hinzukommen der Lösungskurve und ihre verschiedene Lage entsprechend komplizierter.

4. Beispiele.

Im Zusammenhang mit der Vermutung über die Erniedrigung der Maximaltension von Salzhydraten durch Beimischung isomorpher Salze hat J. H. van't Hoff[1]) ein Diagramm gegeben, welches die dadurch bedingte abnormal geringe Depression des sogen. Schmelzpunktes der Hydrate veranschaulicht. Dasselbe ist in Fig. 6 wiedergegeben. Sind AB und BC die Tensionskurven resp. des reinen Salzes und seiner gesättigten Lösung, so ergiebt sich die Spaltungstemperatur des Hydrates als Abscisse ihres Schnittpunktes: T_1. Erleidet nun ausser der flüssigen auch die feste Phase durch Aufnahme eines zweiten Salzes eine Tensionserniedrigung, und sind die Tensionskurven von fest und flüssig dem entsprechend A_3B_3 und B_2C_2, so ist die Spaltungstemperatur nicht T_2, sondern T_3.

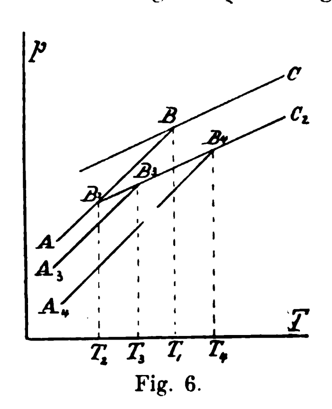


Fig. 6.

Bei der Darstellung von Mischkrystallen der Kombination $MnZn$-Vitriol[2]) erwiesen sich monokline Heptahydrate mit ca. 30 % Zn-Sulfat bei 18° als absolut stabil, während das reine monokline $MnSO_4 . 7H_2O$ nur unter 10° aus Lösungen krystallieren kann. Die hierdurch wahrscheinlich gemachte Erhöhung der Spaltungstemperatur des Mn-Sulfates konnte durch einige angenäherte Bestimmungen mit den damals vorhandenen geringen Mengen von Mischkrystallen qualitativ bestätigt werden. Andererseits wies das steile Ansteigen auf der Mn-Seite des bei 20° realisierten Stückes der Dampfspannungskurve nach der Konzentration auf eine sehr grosse Tensionserniedrigung der festen Phase hin. Infolgedessen würde die Tensionskurve des festen Salzes, etwa A_4B_4 Fig. 6. die der Lösung bei einer solchen Temperatur schneiden, dass $T_4 > T_1$ ist.

[1]) Vorlesungen über theoretische und physik. Chemie, Heft 2, 63.

[2]) Diese Zeitschr. 37, 210 (1901).



Die vorstehend gegebene theoretische Ableitung lässt nun, unabhängig von jeder Annahme über die gegenseitige Lage der Tensionskurven von fest und flüssig, die Möglichkeit einer Erhöhung der Spaltungstemperatur von Salzhydraten durch isomorphe Beimischung voraussehen.

1. Die Kombination *MnZn*-Vitriol schien die Theorie zu bestätigen und wurde daher näher untersucht. Die Resultate übersieht man auf Tabelle 1 und Fig. 7.

Tabelle 1.

Nr.	g-Moleküle $ZnSO_4.7H_2O$ y	g-Moleküle $MnSO_4.7H_2O$ $1-y$	Spaltungstemperaturen T unkorr.	Bestimmungsmethoden
1	0·000	1·000	10·0	thermisch
2	0·081	0·919	14·0	dilatometrisch
3	0·163	0·837	17·5	
4	0·218	0·782	20·0	
5	0·286	0·714	23·0	
6	0·372	0·628	25·8	
7	0·457	0·543	27·6	
8	0·563	0·437	30·8	
9	0·628	0·372	33·0	
10	1·000	0·000	40·0	optisch

In dem zwischen Nr. 9 und 10 gelegenen Konzentrationsgebiet ist, wie früher bei 18° gefunden wurde, die rhombische Modifikation der Mischkrystalle die am meisten stabile, und zwar wurden aus einer Lösung monokline Mischlinge mit 63·6 Mol.%, und rhombische mit 76·0 Molekül-% Zinksulfat erhalten. Trotzdem unterliegt es keinem Zweifel, dass auch monokline Mischlinge mit mehr als 63·6 Mol.-% Zinksulfat aus an der rhombischen Modifikation übersättigten Lösungen darstellbar sind, doch stellen sich der Bestimmung ihrer Spaltungstemperaturen dieselben Schwierigkeiten in den Weg, wie beim monoklinen $ZnSO_4.7H_2O$ (s. w. u.). Das dem genannten Konzentrationsgebiet entsprechende Stück der Spaltungskurve ist daher punktiert gezeichnet.

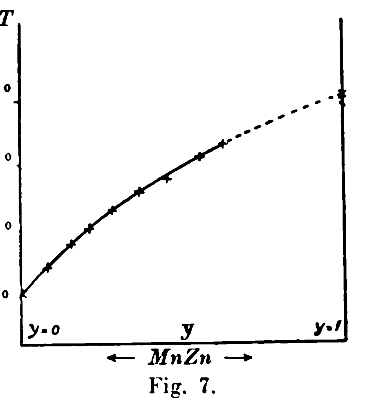


Fig. 7.

Wie Fig. 7 zeigt, ist die Kombination $(MnZn)SO_4.7H_2O$ (monokl.) ein Beispiel für den Spaltungstypus 1.

Die Darstellung der Mischkrystalle und die elektrolytische Bestimmung des Zinks geschah in der früher beschriebenen Weise. Nr. 1—4 krystallisierten in der Nähe von 0° und Nr. 5—10 bei einer mittleren

Zimmertemperatur von 19°. Das monokline $ZnSO_4.7\,H_2O$ wurde nach Lecoq de Boisbaudran[1]) durch Impfen einer bei ca. 100° gesättigten und auf 19° abgekühlten Lösung mit einem Splitter $CoSO_4.7\,H_2O$ erhalten.

Bestimmung der Spaltungstemperaturen. Nach R. Brandes[2]), der das $MnSO_4.7\,H_2O$ zum erstenmal darstellte, liess sich etwa bei 10° eine Zustandsänderung dieses Salzes erwarten. Brandes erwärmte das Salz im offenen Platintiegel über der Weingeistflamme und giebt an, dass es bei 10° anfing, „weich" zu werden. Wiederholte Versuche, die Spaltungstemperatur in van't Hoffschen[3]) Dilatometern, die bei 0° mit ca. 10 g Salz und Petroleum beschickt waren, genauer festzustellen, schienen resultatlos zu sein, da zwischen 0 und 19° das Ansteigen der Flüssigkeitssäule keine Unregelmässigkeit erkennen liess. Darum wurde beim letzten Versuch in dasselbe Bad ein weiteres Probierrohr mit dem fein zerriebenen, etwas feuchten Salz gebracht, in welches ein in 0·2° geteiltes Thermometer gesteckt war, und die Temperaturen des Bades und des Salzes mit der Höhe der Dilatometersäule gleichzeitig notiert. Bei gleichmässigem langsamen Erwärmen wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Zahlen erhalten.

Tabelle 2.

Temperatur des Bades T_B	Temperatur des Salzes T_S	$T_B - T_S$	Höhe des Dilatometers[4]) h	$\frac{\Delta h}{\Delta T_B}$	
8·5	8·3	0·2	13·00	8·0 }	0·93
9·0	8·8	0·2	13·50	10·0 }	
9·5	9·3	0·2	13·95	9·0 }	0·93
9·8	9·6	0·2	14·22	11·0 }	
10·0	9·8	0·2	14·40	10·0 }	0·96
10·5	10·2	0·3	14·90	12·0 }	
11·0	10·7	0·3	15·35	11·0 }	0·95
11·6	11·2	0·4	15·85	13·0 }	
12·0	11·6	0·4	16·32	12·0 }	0·96
12·5	12·1	0·4	16·80	14·0 }	
16·0	—	—	20·15	14·0 }	
Nach 2 Tagen				· }	0·95
16·6	—	—	31·6	16·0 }	

Trägt man die in vorstehender Tabelle gegebenen Zahlen in ein T_S, $T_B - T_S$-Diagramm, so weist der scharfe Knick der Kurve auf eine Spaltung bei 10° hin, während das Dilatometer erst am dritten Tage

[1]) Ann. Chim. Phys. **18**, 266 (1869). [2]) Pogg. Ann. **30**, 582 (1830).

[3]) Diese Zeitschr. **17**, 50 (1895).

[4]) Als Dilatometerskala diente die Skala eines zerbrochenen Normalthermometers. Dieselbe wurde durch zwei Korke, durch welche die dickwandige Kapillare des Dilatometers geführt wurde, in einem engen Rohr festgehalten. Die Zehntel wurden direkt abgelesen, die Hundertstel konnten bequem geschätzt werden.

einen deutlichen Anstieg zeigte, nachdem es bei ca. 16° gestanden hatte. Im unteren Teil des Gefässes hatte sich die entstandene Lösung gesammelt, in welcher schöne, durchsichtige Krystalle von der Form des Kupfervitriols lagen.

Ebenso konnten die Mischkrystalle mehrere Grade über ihre Spaltungstemperatur erwärmt werden, bis sie sich trübten, und das Dilatometer die eingetretene Spaltung anzeigte. War dieselbe im Gange, so wurde die Badtemperatur successive erniedrigt, bis die Ölsäule stundenlang eine konstante Höhe beibehielt. Ein Beispiel geben die Zahlen in Tabelle 3, die mit Mischkrystallen Nr. 9 (siehe Tabelle 1) erhalten wurden.

Tabelle 3.

Temperatur des Bades	Höhe des Dilatometers *h*	Δh pro Grad
17·6	4·0	
20·6	9·2	1·73
24·0	14·9	1·7
29·1	23·6	1·7
32·8	30·0	1·73
37·0	38·5 trübe Stellen	2·0
		Δh pro Min.
37·5 nach 145 Min.	47·2	0·06
36·3	45·6	
36·1 nach 105 Min.	47·2	0·06
34·6	44·0	
34·6 nach 30 Min.	44·75	0·01
Am nächsten Tage nach Abkühlung auf ca. 18° erwärmt auf		
33·2	38·2	
33·2 nach 180 Min.	38·9	0·004
33·0	38·6	
33·0 nach 300 Min.	38·6 konst.	

Spaltungstemperatur 33·0.

Die Rückbildung des höheren Hydrats konnte nicht beobachtet werden, da dieselbe infolge der während der Spaltung eingetretenen mechanischen Trennung der reagierenden Phasen unmöglich wurde. Die entstandene Lösung sammelte sich im unteren verengten Teil des Dilatometergefässes, wo keine oder nur wenige Krystalle lagen.

Die Temperaturen, bei denen Konstanz der Höhe der Ölsäule beobachtet wurde, während bei um 0·2° höheren Temperaturen noch eine deutliche Ausdehnung zu bemerken war, sind als Spaltungstemperaturen in Tabelle 1 aufgeführt. Dieselben können immer noch 2—3° zu hoch angegeben sein, worauf folgende Beobachtung hinweist. Das Dilatometer mit den Mischkrystallen Nr. 4 stand wochenlang in einem Bad

von 17·5 ± 0·5°, und die täglich wiederholten Ablesungen liessen immer noch den Fortgang der Spaltung erkennen. Trotzdem ist auch hier die höhere Temperatur 20° angegeben, die in den ersten Tagen erhalten wurde, damit diese Beobachtung mit den anderen vergleichbar bleibt.

Alle beobachteten Erscheinungen weisen auf eine ausserordentlich geringe Spaltungsgeschwindigkeit der Mischkrystalle der untersuchten Kombination in der Nähe ihrer Spaltungstemperaturen. Daher war auch die Bestimmung der Spaltungsintervalle nicht ausführbar.

Die Spaltungstemperatur des monoklinen $ZnSO_4.7H_2O$ wurde folgendermassen bestimmt. Nach Lecoq de Boisbaudran[1]) trüben sich die Krystalle dieses Salzes, wenn man sie in ihrer Lösung auf 50—60° erwärmt. Dabei geht jedenfalls eine Zustandsänderung vor sich. Der dilatometrischen Bestimmung der Spaltungstemperatur stand die spontane Krystallisation der rhombischen Modifikation im Wege, die jedesmal eintrat, sobald der Verschluss des Gefässes entfernt wurde. Daher wurden die in einem weiten Probierrohr unter Watteverschluss entstandenen Krystalle mit jenem in ein Bad gebracht, dessen Temperatur, von 20°, später von 35° anfangend, allmählich gesteigert wurde.

Bei drei Versuchen trat jedesmal in der Nähe von 40° eine Trübung der Krystalle ein. Die Natur des dabei auftretenden krystallisierten Spaltungsproduktes konnte nicht bestimmt werden, da sowohl beim Abkühlen als auch beim Lüften des Watteverschlusses (um die Krystalle von der Lösung zu trennen) spontane Krystallisation eintrat.

Bei den Nrn. 1—4 wurden als krystallisiertes Spaltungsprodukt trikline Pentahydrate beobachtet.

2. Obgleich die Spaltungstemperaturen der Mischkrystalle von $(MnCu)SO_4.7H_2O$ nicht direkt bestimmt sind, können wir uns dennoch ein angenähertes Bild der Spaltungserscheinungen verschaffen, wenn wir die Daten der Autoren, welche Mischkrystalle dieser Kombination zufällig bei verschiedenen Temperaturen erhalten haben, zusammenstellen.

Retgers[2]), der wahrscheinlich bei 8—12° arbeitete, erhielt eine ganze Reihe monokliner Heptahydrate mit 4·92—37·8 Mol. % *Cu*-Vitriol. Die Pentahydrate auf der *Mn*-Seite enthielten nur bis 2·11 % $CuSO_4.5H_2O$. Stortenbeker[3]) erhielt bei 18° Pentahydrate mit 0—10·5 und 22·9—100 % $CuSO_4.5H_2O$ und Heptahydrate mit 16—23·5 % *Cu*, die „im Sommer" (d. h. bei höherer Temperatur als 18°) noch in ihren

[1]) Loc. cit.

[2]) Diese Zeitschr. **16**, 581 (1895). Die Temperatur war wohl dieselbe, wie bei $(MnFe)SO_4$.

[3]) Diese Zeitschr. **34**, 111 (1900).

Lösungen liegend, vollständig in Pentahydrate übergingen. Schliesslich wurde früher [1]) bei ca. 21° eine kontinuierliche Reihe von Pentahydraten erhalten.

Diese Thatsachen, sowie der zu 10° bestimmte Spaltungspunkt des reinen $MnSO_4.7H_2O$, weisen auf ein unweit 21° gelegenes Maximum der Spaltungskurve der monoklinen Heptahydrate hin. Obgleich die Mischungsreihe der Heptahydrate nicht bis zum reinen $CuSO_4.7H_2O$ verfolgt ist, gehört doch diese Kombination innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls ohne Zweifel zum Typus 2, b., wie aus der nach vorstehenden Angaben gezeichneten Skizze Fig. 8 zu ersehen ist. Die mit 7 und 5 bezeichneten Kurven grenzen nach oben und unten die Gebiete ab, in denen Mischkrystalle mit 7, resp. 5 Mol. H_2O in Berührung mit ihren Lösungen stabil sind. Die Daten für die Lage der mit *l* bezeichneten Lösungskurve sind der Arbeit von Stortenbeker und dem Diagramm Fig. 5, S. 206 der früheren Arbeit entnommen. Die horizontalen Linien deuten die bei den nebenstehend verzeichneten Temperaturen erhaltenen Mischungsreihen an. Retgers hat die Pentahydrate mittlerer Konzentration ihrer Kleinheit und schlechten Ausbildung wegen wohl übersehen gehabt, worauf schon Stortenbeker [2]) hinweist. Aus Fig. 7 geht dieses klar hervor, und sind die von Retgers nicht analysierten Mischungen durch Punkte angedeutet. Der Grenzwert bei 18° 23·5 Mol.-% $CuSO_4.7H_2O$ (gegen 22·9 % $CuSO_4.5H_2O$) ist von Stortenbeker durch Interpolation erhalten worden. Nach der Regel S. 566 ist diese Zahl entschieden zu gross, doch ist diese kleine Abweichung durch die Schwierigkeit einer genauen Bestimmung infolge der unvermeidlichen Temperaturschwankungen zu erklären.

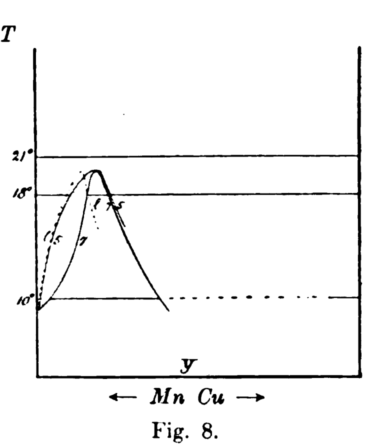


Fig. 8.

5. Zusammenfassung.

1. Für die Spaltungskurven wasserhaltiger Mischkrystalle nach ihrer Konzentration sind für vollkommene Mischbarkeit drei Typen theoretisch abgeleitet worden.

2. Für die Zusammensetzung der Mischkrystalle mit verschiedenem

---

[1]) Loc. cit. 205. [2]) Loc. cit. 113.

Wassergehalt, die aus einer gemeinsamen Lösung entstehen, gilt die Regel: die Mischkrystalle des höheren Hydrats sind im Vergleich zu denen des niederen Hydrats stets reicher an der Komponente, durch deren Zusatz die Spaltungstemperatur erhöht wird.

3. Die von Stortenbeker[1]) geäusserte Ansicht, dass „die Lücken in Summa wohl nicht so allgemein sind, als man gewöhnlich annimmt", ist präziser so zu formulieren: Sind zwei Salzhydrate isodi- oder isopolymorph, wobei die polymorphen Modifikationen sich durch ihren Wassergehalt unterscheiden, so treten zwischen den isothermen stabilen Mischungsreihen verschiedener Hydratstufen Lücken auf, deren Grösse und Lage von der Krystallisationstemperatur abhängen. Bei geeigneter Wahl dieser letzteren können bei gewöhnlicher Temperatur isopolymorphe Salzpaare lückenlose Mischungsreihen des einen oder anderen Hydrats geben[2]).

4. In den Kombinationen $(MnZn)SO_4.7\,H_2O$ und $(MnCu)SO_4.7\,H_2O$ sind Beispiele für die Spaltungstypen 1 und 2, *b* gefunden worden.

Dorpat, März 1902.

Nachschrift.

Während des Druckes dieser Abhandlung erhielt ich in Berlin von Herrn Prof. Meyerhoffer einen Abzug einer kurzen Mitteilung: Sugli equilibri eterogenei fra cristalli misti di idrati salini isomorfi, Nota I di G. Bruni e W. Meyerhoffer[3]). Dieselben haben jedoch die am Gleichgewicht bei der Spaltungstemperatur teilnehmende flüssige Phase ganz ausser Acht gelassen. Infolgedessen konnten sie die Typen 2b und 3b gar nicht erhalten. In ihrer Fig. 2b S. 187, wo demgemäss die Lösungskurve fehlt, wären ausserdem nach Anm. 2, S. 568 vorstehender Abhandlung die ζ-Kurven x und y in der Mitte nicht zusammenhängend zu zeichnen. — Die Veröffentlichung der Experimente steht noch aus.

Amsterdam, 10. April 1902.

---

[1]) Loc. cit. 115.

[2]) Da alle bisherigen Versuche über isomorphe Mischbarkeit bei gewöhnlichem Druck angestellt worden sind, steht noch die Möglichkeit offen, dass Grösse und Lage der Lücken vom äusseren Druck abhängen. Aller Wahrscheinlichkeit nach werden sich auch für die Fälle (unter gewöhnlichen Bedingungen) beschränkter Mischbarkeit in YTp-Diagrammen fest umgrenzte Zustandsgebiete angeben lassen, wo vollkommene Mischbarkeit stattfindet.

[3]) Rendiconti della R. Accad. dei Lincei. — Seduta del 16 febbrario 1902. Roma.



Die
Doppelsalze von Magnesiumsulfat und Zinksulfat.

Von

R. Hollmann.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Aus dem Verlauf der Dampfspannungsisotherme der Mischkrystalle des isomorphen Salzpaares $(MgZn)SO_4 . 7\,aq$ nach der Konzentration wurde früher[1]) das Vorhandensein der beiden Doppelsalze:

$$\left.\begin{array}{r} 2\,MgSO_4 . 7\,aq \\ ZnSO_4 . 7\,aq \end{array}\right\} \text{ und } \left.\begin{array}{r} MgSO_4 . 7\,aq \\ ZnSO_4 . 7\,aq \end{array}\right\}$$

gefolgert, die sich mit ihren Komponenten und unter sich isomorph mischen. Es erwies sich, dass die Dampfspannungskurve aus drei Stücken besteht, in deren Schnittpunkten die genannten Doppelsalze angenommen wurden.

Demnach konnte man erwarten, dass auch die Spaltungskurve dieser Kombination keinen einheitlichen Verlauf nach einem der in vorstehender Arbeit für vollkommene Mischbarkeit abgeleiteten drei Typen zeigen wird. Die Analysen der Mischlinge und die Bestimmung ihrer Spaltungstemperaturen führten zu den in nachstehender Tabelle aufgeführten Zahlen und der zugehörigen ausgezogenen Kurve in Fig. 1, welche diese Voraussetzung bestätigen. Der Zinkgehalt wurde in der früher angegebenen Weise[2]) elektrolytisch bestimmt, und die Spaltungstemperaturen in van't Hoffschen Dilatometern nach einem weiter unten beschriebenen Verfahren ermittelt.

Trägt man die früher erhaltene Dampfspannungsisotherme für $T = 20^{\circ}$ in das Spaltungsdiagramm ein (die gestrichelte Kurve in Fig. 1), wobei der Massstab etwa so gewählt wird, dass die Differenz zwischen den Maximaltensionen der Endglieder ungefähr ebenso gross ist, wie der Abstand zwischen deren Spaltungstemperaturen, so erscheint die eine Kurve als angenähertes Spiegelbild der anderen. Die Konzentrationen der Spitzen B_1 und C_1 der Dampfspannungskurve sind dieselben, wie in den nach unten gerichteten Spitzen B und C der Spaltungskurve, die auch hier als Schnittpunkte oder, richtiger gesagt, als Ausgangspunkte je zweier benachbarter Spaltungskurven aufzufassen sind und

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 212 (1901). [2]) Loc. cit. 210.

Nr.	1 g-Mol. der Mischkrystalle enthält		Spaltungstemperaturen $T_{unkorr.}$
	y g-Mol. $ZnSO_4.7\,aq$	$1-y$ g-Mol. $MgSO_4.7\,aq$	
1	0·000	1·000	48·5
2	0·099	0·901	48·0
3	0·145	0·855	47·5
4	0·185	0·815	47·2
5	0·248	0·752	46·7
6	0·281	0·719	46·1
7	0·351	0·649	44·4
8	0·380	0·620	44·9
9	0·448	0·552	44·7
10	0·474	0·526	44·0
11	0·546	0·454	43·1
12	0·575	0·425	43·4
13	0·635	0·365	43·7
14	0·690	0·310	43·6
15	0·745	0·255	42·0
16	0·786	0·214	41·2
17	0·834	0·166	40·4
18	0·892	0·108	39·7
19	1·000	0·000	38·7[1]

Fig. 1.

[1] E. Cohen fand: elektrisch 38·75, aus Löslichkeitsbestimmungen 39·90 und dilatometrisch 38·50 (Diese Zeitschr. 25, 304. 1898).

den einfachen rationalen Verhältnissen $2\,Mg:1\,Zn$ und $1\,Mg:1\,Zn$ — d. h. Doppelsalzen — entsprechen.

Die Minima der Dampfspannungskurven B_1C_1 und C_1D_1 korrespondieren den Maxima der Spaltungskurven BC und CD. Die Symmetrie wird nur durch den Verlauf der Kurve AB gestört. Dem steilen Abfall von B_1 nach links entspricht allerdings noch ein steiler Anstieg von B nach A hin, während die relativ geringe Tensionsabnahme, welche das reine $MgSO_4.7\,aq$ erleidet, keine Erhöhung des Spaltungspunktes dieses Salzes, sondern eine, wohl abnormal geringe, Depression desselben zur Folge hat[1]).

Die Kurve AB ist ein Beispiel für den Spaltungstypus 1, während die Kurven BC und CD dem Typus 2 angehören.

Da bei der Erwärmung krystallwasserhaltiger Salze, wenn sie noch ihren vollen Wassergehalt besitzen, eine Überschreitung ihrer Spaltungstemperatur um mehrere Grade möglich ist, und selbst dann noch die spontane Spaltung oft lange auf sich warten lässt, so wurde folgendes Verfahren erprobt, welches bei gleichmässiger Handhabung konstante und zuverlässige Resultate ergiebt, wie aus dem Vergleich mit den auf anderem Wege gefundenen Zahlen hervorgeht (S. 578 Anm. [1])).

Nach Füllung des Dilatometers mit Salz und Öl wurden durch Eintauchen des unteren Endes des Dilatometergefässes in nicht zu heisses Wasser die bei der Spaltung auftretenden Phasen — niederes Hydrat und an beiden Hydraten gesättigte Lösung — gebildet, was an der sehr bald eintretenden Trübung des Dilatometerinhaltes zu erkennen war. Um noch unzersetztes Salz in Berührung mit seinen Spaltungsprodukten nachzubehalten, wurde das Dilatometer sehr bald nach beobachteter Trübung in ein anderes Wasserbad gebracht, dessen Temperatur ca. 5° unter der zu erwartenden Spaltungstemperatur gehalten wurde, bis die Ölsäule 5—10 Min. lang einen konstanten Stand beibehielt. Darauf wurde die Temperatur in gleichmässigem langsamen Tempo gesteigert, und die von 0·2 zu 0·2° wiederholten Ablesungen der Höhe der Ölsäure mit einer spitzen Nadel in Millimeterpapier eingetragen. Die resultierenden Punkte lagen zunächst genau längs einer geraden Linie, wichen dann in unregelmässigen Abständen von derselben nach oben ab, um schliesslich in steiler Richtung anzusteigen. Ein Beispiel ist in Fig. 2 in verkleinertem Massstab wiedergegeben. Nach Abkühlung wurden bei Wiederholung des Versuches zwei gerade Linien erhalten mit einem recht scharfen Schnittpunkt, der bei der

---

[1]) Vergl. das Diagramm Fig. 6, Seite 570, der vorstehenden Arbeit.

dritten Wiederholung höchstens um 0·2° niedriger lag und von da an konstant blieb, siehe Fig. 2, 2—4. Der Nullpunkt der Volumaxe von 1—4 ist jedesmal willkürlich gewählt, um die einzelnen Bilder nicht zu nahe zusammenrücken zu lassen. Die Verbindungslinien wurden mit Hilfe eines Lineals zweckmässig mit der Nadel geritzt, wodurch die Schnittpunkte mit der Lupe sehr scharf abzulesen sind.

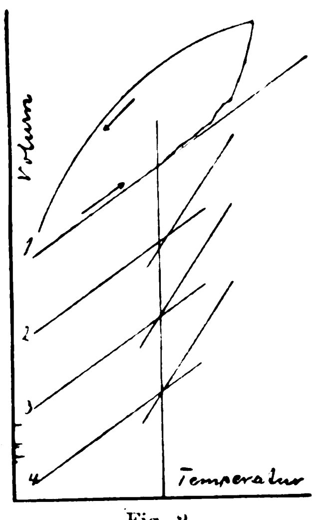


Fig. 2.

Bei einigen Mischlingen und den reinen Salzen wurden die Spaltungstemperaturen zum Vergleich auch nach dem bei der Untersuchung der Kombination $(MnZn)SO_4.7\,aq$ benutzten Verfahren ermittelt. Diese Bestimmungen, die unvergleichlich viel mehr Zeit beanspruchen, stimmten mit den vorigen bis auf $\pm$ 0·05° überein.

Leider war auf den Abkühlungkurven gar kein Knick zu erkennen (siehe den rückläufigen Teil der Kurve 1 in Fig. 2), so dass man sich auch hier mit der Annäherung an die wirkliche Gleichgewichtstemperatur von einer Seite her begnügen musste. Wurde jedoch die Badtemperatur mehrere Stunden lang konstant 0·8—1·0° unter den in der Tabelle verzeichneten Spaltungstemperaturen gehalten, so konnte immerhin die vorsichgehende Rückbildung des höheren Hydrats am Sinken des Ölniveaus erkannt werden. Solche Bestimmungen wurden an den reinen Salzen und etwa der Hälfte der Mischlinge ausgeführt.

Resultate.

1. Die Doppelsalze:

$$\left.\begin{array}{r} 2\,MgSO_4.7\,aq \\ ZnSO_4.7\,aq \end{array}\right\} \text{ und } \left.\begin{array}{r} MgSO_4.7\,aq \\ ZnSO_4.7\,aq \end{array}\right\}$$

sind aus dem Verlauf der Spaltungskurve der Mischkrystalle von $(MgZn)SO_4.7\,aq$ wiedergefunden worden.

2. Die Spaltungskurve der Mischkrystalle des ersten Doppelsalzes mit $MgSO_4.7\,aq$ liefert ein Beispiel für den Spaltungstypus 1, und die Spaltungskurve der Mischlinge beider Doppelsalze, sowie die des zweiten mit $ZnSO_4.7\,aq$ je ein Beispiel für den Typus 2.

Dorpat, März 1902.

Über die Fortpflanzung einer kleinen Bewegung in einer Flüssigkeit mit innerer Reibung[1]).

Von

Ladislaus Natanson.

In unserer früheren Abhandlung: „Über die Gesetze der inneren Reibung“[2]) haben wir einen fiktiven Körper definiert, welcher theoretisch geeignet erscheint, diejenige Gruppe reeller Körper darzustellen, die man „Körper mit innerer Reibung“ nennt. Indem man die Konsequenzen der aufgestellten Hypothesen verfolgt, wird man beurteilen können, inwiefern eine solche Darstellungsweise der Wirklichkeit entspricht. In der vorliegenden Abhandlung wollen wir die Gesetze der Fortpflanzung einer unendlich kleinen Bewegung in einem gemäss unserer früheren Darstellung beschaffenen Körper betrachten.

§ 1. Wir gehen von den Gleichungen (9) und (10), § 8, der früheren Abhandlung aus. Sie lassen sich schreiben:

$$p_{xx} - p = \overset{0}{(p_{xx} - p)}\,\varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T}\int_0^t dt\,\varepsilon^{t/T}\{2ne + (k - h - \tfrac{2}{3}n)\bar{\omega}\}, \quad (1\,\mathrm{a})$$

$$p_{yy} - p = \overset{0}{(p_{yy} - p)}\,\varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T}\int_0^t dt\,\varepsilon^{t/T}\{2nf + (k - h - \tfrac{2}{3}n)\bar{\omega}\}, \quad (1\,\mathrm{b})$$

$$p_{zz} - p = \overset{0}{(p_{zz} - p)}\,\varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T}\int_0^t dt\,\varepsilon^{t/T}\{2ng + (k - h - \tfrac{2}{3}n)\bar{\omega}\}, \quad (1\,\mathrm{c})$$

$$p_{yz} = \overset{0}{p}_{yz}\,\varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T}\int_0^t dt\,\varepsilon^{t/T}\,na, \quad (2\,\mathrm{a})$$

$$p_{zx} = \overset{0}{p}_{zx}\,\varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T}\int_0^t dt\,\varepsilon^{t/T}\,nb, \quad (2\,\mathrm{b})$$

$$p_{xy} = \overset{0}{p}_{xy}\,\varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T}\int_0^t dt\,\varepsilon^{t/T}\,nc. \quad (2\,\mathrm{c})$$

---

[1]) Eingesandt vom Verf. aus dem Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Janvier 1902. Übersetzt von H. Morse.

[2]) Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie 1901, 95. Siehe auch Seite 161 desselben Bandes. — Diese Zeitschrift **38,** 690 (1901); siehe auch **39,** 355 (1901).

Die Werte $(p_{xx}-p)^0$, $(p_{yy}-p)^0$, $(p_{zz}-p)^0$, $p_{yz}{}^0$, $p_{zx}{}^0$, $p_{xy}{}^0$ entsprechen dem Zeitpunkt $t=0$. Die Beziehung zwischen diesen Werten und den in der vorigen Abhandlung benutzten Konstanten C_{xx}, C_{yy}, C_{zz}, C_{yz}, C_{zx}, C_{xy} wird durch eine Reihe von Gleichungen bestimmt, von denen die erste folgende ist:

$$(p_{xx}-p)^0 = C_{xx} - \left[\int dt\, \varepsilon^{t/T}\{2ne + (k-h-\tfrac{2}{3}n)\,\bar{\omega}\}\right]_{t=0}. \qquad (3\mathrm{a})$$

Die übrigen Gleichungen lassen sich ganz analog schreiben.

Zur Zeit $t=0$ werden, nach den Gleichungen (1) und (2), § 2, unserer früheren Abhandlung, die Anfangswerte der Druckungleichmässigkeiten folgenden Ausdruck haben:

$$(p_{xx}-p)^0 = -2n\varepsilon^0 - (k-\tfrac{2}{3}n)\triangle^0, \qquad (4\mathrm{a})$$

$$(p_{yy}-p)^0 = -2n\varphi^0 - (k-\tfrac{2}{3}n)\triangle^0, \qquad (4\mathrm{b})$$

$$(p_{zz}-p)^0 = -2n\psi^0 - (k-\tfrac{2}{3}n)\triangle^0, \qquad (4\mathrm{c})$$

$$p_{yz}{}^0 = -n\alpha^0, \qquad (5\mathrm{a})$$

$$p_{zx}{}^0 = -n\beta^0, \qquad (5\mathrm{b})$$

$$p_{xy}{}^0 = -n\gamma^0. \qquad (5\mathrm{c})$$

Im vorangegangenen haben wir die in der citierten Abhandlung: „Über die Gesetze der inneren Reibung“, benutzten Bezeichnungen überall beibehalten.

§ 2. Die Bewegungsgleichungen erhält man, indem man in den Gleichungen:

$$\varrho\frac{du}{dt} = \varrho X - \left(\frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zx}}{\partial z}\right) \qquad (1)$$

die Werte $\frac{\partial p_{xx}}{\partial x}$, $\frac{\partial p_{yx}}{\partial y}$, $\frac{\partial p_{zx}}{\partial z}$ u. s. w. aus den Gleichungen (1), (2), (4) und (5) des vorigen Paragraphen einsetzt. Man bekommt drei Gleichungen, von denen die erste folgende ist:

$$\left.\begin{aligned}\varrho\frac{du}{dt} = \varrho X - \frac{\partial p}{\partial x} + \varepsilon^{-t/T}\left\{n\nabla^2\xi^0 + (k+\tfrac{1}{3}n)\frac{\partial\triangle^0}{\partial x}\right\} + \\ + \varepsilon^{-t/T}\int_0^t dt\,\varepsilon^{t/T}\left\{n\nabla^2 u + (k-h+\tfrac{1}{3}n)\frac{\partial\bar{\omega}}{\partial x}\right\}.\end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Sämtliche Bezeichnungen in diesen Gleichungen haben dieselbe Bedeutung wie in der früheren Abhandlung.

§ 3. Im folgenden werden wir annehmen, dass die auf die Flüssigkeit einwirkenden äusseren Kräfte verschwinden. Wir nehmen an, dass die Flüssigkeit eine unendlich kleine Bewegung hat, und dürfen deshalb

die Grössen u, v, w, sowie auch die Ableitungen:

$$\frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y}, \frac{\partial u}{\partial z}, \frac{\partial v}{\partial x}, \frac{\partial v}{\partial y}, \frac{\partial v}{\partial z}, \frac{\partial w}{\partial x}, \frac{\partial w}{\partial y}, \frac{\partial w}{\partial z}, \frac{\partial \varrho}{\partial x}, \frac{\partial \varrho}{\partial y}, \frac{\partial \varrho}{\partial z}$$

als unendlich kleine Grössen erster Ordnung betrachten, während unendlich kleine Grössen höherer Ordnungen vernachlässigt werden sollen.

In unserer früheren Abhandlung haben wir verschiedene mehr oder weniger allgemeine Formen der Gleichung gegeben, die den Wert der Ableitung $\frac{dp}{dt}$ definiert (s. §§ 5, 6, 7 der citierten Abhandlung). Wie dort (s. § 8), nehmen wir an, dass diese Ableitung durch die Gleichung:

$$\frac{dp}{dt} = -h\tilde{\omega}$$

bestimmt ist, und dass ebenso wie diese Gleichung auch die Beziehung $h = k$ genau oder annähernd gültig sein kann.

Wir setzen:

$$\frac{n}{\varrho} = a^2; \tag{2}$$

$$\frac{k + {}^4/_3\, n}{\varrho} = b^2; \tag{3}$$

$$\frac{k - h + {}^4/_3\, n}{\varrho} = c^2. \tag{4}$$

Aus diesen Definitionen ist zu schliessen, dass die Dimensionen der Grössen a, b, c die einer Geschwindigkeit sind; wir werden diese Grössen als konstant betrachten können.

§ 4. Vermöge der vorhergehenden Hypothesen nimmt das Glied $\varrho \frac{du}{dt}$ der linken Seite in Gleichung (2) § 2, die Form $\varrho \frac{\partial u}{\partial t}$ an, und das Glied X verschwindet. Differenzieren wir die so modifizierte Gleichung nach der Variablen t, unter Vernachlässigung des Produktes $\frac{\partial \varrho}{\partial t} \cdot \frac{\partial u}{\partial t}$ als einer unendlich kleinen Grösse höherer Ordnung, und schreiben wir, gemäss unseren früheren Festsetzungen:

$$-\frac{\partial^2 p}{\partial t\, \partial x} = h\, \frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial x}. \tag{1}$$

Zieht man jetzt die Gleichungen (2), (3), (4) des vorigen Paragraphen in Betracht, so erhält man in der angegebenen Weise die Gleichung:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \nabla^2 u + (b^2 - a^2)\frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial x} - \frac{\varepsilon^{-t/T}}{T}\left\{a^2 \nabla^2 \xi^0 + (b^2 - a^2)\frac{\partial \Delta^0}{\partial x}\right\} \\ - \varepsilon^{-t/T}\int_0^t \frac{dt}{T}\, \varepsilon^{t/T} \left\{a^2 \nabla^2 u + (c^2 - a^2)\frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial x}\right\}.\end{aligned} \tag{2}$$

Die Gleichung (2) und die beiden analogen, auf die Komponenten v und w sich beziehenden, sind fundamentale Gleichungen, die das Gesetz ausdrücken, nach welchem eine Störung (u, v, w) sich in der betrachteten Flüssigkeit fortpflanzt.

Nach x, y, z differenziert, gehen diese Gleichungen über in:

$$\frac{\partial^2 \tilde{\omega}}{\partial t^2} = b^2 \nabla^2 \tilde{\omega} - \frac{\varepsilon^{-t/T}}{T} b^2 \nabla^2 \triangle^0 - \varepsilon^{-t/T} \int_0^t \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} c^2 \nabla^2 \tilde{\omega}. \quad (3)$$

Diese Gleichung drückt das Gesetz aus, nach welchem die Ausdehnung $\tilde{\omega}$ sich fortpflanzt. Mit Herrn Duhem wollen wir sie „die Ausdehnungsgleichung" nennen.

Seien Λ^0, M^0, N^0 die Komponenten der augenblicklichen Rotation für den Zeitpunkt $t = 0$; daher:

$$2\Lambda^0 = \frac{\partial \zeta^0}{\partial y} - \frac{\partial \eta^0}{\partial z}; \; 2M^0 = \frac{\partial \xi^0}{\partial z} - \frac{\partial \zeta^0}{\partial x}; \; 2N^0 = \frac{\partial \eta^0}{\partial x} - \frac{\partial \xi^0}{\partial y} \cdot \quad (4)$$

Seien ferner U, V, W die Komponenten der Rotationsgeschwindigkeit zur Zeit t; also:

$$2U = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}; \; 2V = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}; \; 2W = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \cdot \quad (5)$$

Die Gleichungen (2) ergeben offenbar drei Gleichungen, von denen die erste folgende ist:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = a^2 \nabla^2 U - \frac{\varepsilon^{-t/T}}{T} a^2 \nabla^2 \Lambda^0 - \varepsilon^{-t/T} \int_0^t \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} a^2 \nabla^2 U.$$

Sie stellen die Gleichungen der Fortpflanzung der Wirbelbewegung dar. Wir wollen sie mit Herrn Duhem „die Rotationsgleichungen" nennen.

§ 5. Clebsch[1]) hat zuerst eine kleine Bewegung, welche sich in einem isotropen elastischen Körper fortpflanzt, in eine kleine Ausdehnungsbewegung und eine kleine Wirbelbewegung zerlegt. Wir wollen untersuchen, ob eine analoge Darstellungsweise in dem von uns betrachteten Falle zulässig ist.

Es lässt sich leicht einsehen, dass eine Bewegung, die aus einer Ausdehnungsbewegung und einer Wirbelbewegung zusammengesetzt ist, den fundamentalen Gleichungen (2) des vorigen Paragraphen genügt.

---

[1]) Borchardts Journal für die reine und angew. Mathematik **61**, 1863. — Vgl. G. Kirchhoff, Vorlesungen über mathemat. Optik; erste Vorlesung, § 3; Leipzig 1891. — P. Duhem, Mémoires de la Société des Sciences phys. et nat. de Bordeaux (5) **3**, 325 (1898). — Journal de Mathématiques pures et appliquées de Liouville (5) **6**, 215 (1900).



Seien $\Omega(x, y, z, t)$ und $\Psi^0(x, y, z)$ zwei Funktionen, die der Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial t^2} = b^2 \nabla^2 \Omega - \frac{\varepsilon^{-t/T}}{T} b^2 \nabla^2 \Psi^0 - \varepsilon^{-t/T} \int_0^t \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} c^2 \nabla^2 \Omega \tag{1}$$

genügen. Setzen wir:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x} = u_1; \qquad \frac{\partial \Omega}{\partial y} = v_1; \qquad \frac{\partial \Omega}{\partial z} = w_1; \tag{2}$$

$$\frac{\partial \Psi^0}{\partial x} = \xi_1{}^0; \qquad \frac{\partial \Psi^0}{\partial y} = \eta_1{}^0; \qquad \frac{\partial \Psi^0}{\partial z} = \zeta_1{}^0. \tag{3}$$

Aus Gleichung (1) haben wir die Beziehung:

$$\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = b^2 \nabla^2 u_1 - \frac{\varepsilon^{-t/T}}{T} b^2 \nabla^2 \xi_1{}^0 - \varepsilon^{-t/T} \int_0^t \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} c^2 \nabla^2 u_1, \tag{4}$$

sowie zwei weitere analoge Gleichungen.

Seien ferner:

$$E(x, y, z, t), \qquad F(x, y, z, t), \qquad G(x, y, z, t), \tag{5}$$

$$H^0(x, y, z), \qquad \Phi^0(x, y, z), \qquad \Gamma^0(x, y, z) \tag{6}$$

sechs Funktionen, die der Gleichung:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = a^2 \nabla^2 E - \frac{\varepsilon^{-t/T}}{T} a^2 \nabla^2 H^0 - \varepsilon^{-t/T} \int_0^t \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} a^2 \nabla^2 E, \tag{7}$$

sowie zwei ferneren analogen Gleichungen genügen. Wir setzen:

$$\frac{\partial G}{\partial y} - \frac{\partial F}{\partial z} = u_2; \quad \frac{\partial E}{\partial z} - \frac{\partial G}{\partial x} = v_2; \quad \frac{\partial F}{\partial x} - \frac{\partial E}{\partial y} = w_2; \tag{8}$$

$$\frac{\partial \Gamma^0}{\partial y} - \frac{\partial \Phi^0}{\partial z} = \xi_2{}^0; \quad \frac{\partial H^0}{\partial z} - \frac{\partial \Gamma^0}{\partial x} = \eta_2{}^0; \quad \frac{\partial \Phi^0}{\partial x} - \frac{\partial H^0}{\partial y} = \zeta_2{}^0. \tag{9}$$

Wir erhalten die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = a^2 \nabla^2 u_2 - \frac{\varepsilon^{-t/T}}{T} a^2 \nabla^2 \xi_2{}^0 - \varepsilon^{-t/T} \int_0^t \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} a^2 \nabla^2 u_2 \tag{10}$$

und zwei analoge, auf v_2 und $\eta_2{}^0$, resp. w_2 und $\zeta_2{}^0$ sich beziehende Gleichungen.

Es lässt sich zeigen, dass die Summen:

$$u_1 + u_2 = u; \qquad v_1 + v_2 = v; \qquad w_1 + w_2 = w; \tag{11}$$

$$\xi_1{}^0 + \xi_2{}^0 = \xi^0; \quad \eta_1{}^0 + \eta_2{}^0 = \eta^0; \quad \zeta_1{}^0 + \zeta_2{}^0 = \zeta^0 \tag{12}$$

den Gleichungen (2) des vorigen Paragraphen genügen. In der That, setzen wir:

$$\frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial y} + \frac{\partial w_1}{\partial z} = \tilde{\omega}_1; \qquad \frac{\partial u_2}{\partial x} + \frac{\partial v_2}{\partial y} + \frac{\partial w_2}{\partial z} = \tilde{\omega}_2; \tag{13}$$

$$\frac{\partial \xi_1{}^0}{\partial x} + \frac{\partial \eta_1{}^0}{\partial y} + \frac{\partial \zeta_1{}^0}{\partial z} = \Delta_1{}^0; \quad \frac{\partial \xi_2{}^0}{\partial x} + \frac{\partial \eta_2{}^0}{\partial y} + \frac{\partial \zeta_2{}^0}{\partial z} = \Delta_2{}^0. \tag{14}$$

Vermöge der Gleichungen (2), (3), (8), (9) können wir schreiben:

$$\tilde{\omega}_1 = \nabla^2 \Omega; \qquad \tilde{\omega}_2 = 0; \tag{15}$$

$$\Delta_1{}^0 = \nabla^2 \Psi^0; \qquad \Delta_2{}^0 = 0, \tag{16}$$

und daraus erhalten wir:

$$\frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial x} = \nabla^2 u_1; \qquad \frac{\partial \Delta^0}{\partial x} = \nabla^2 \xi_1{}^0; \tag{17}$$

$$b^2 \nabla^2 u_1 + a^2 \nabla^2 u_2 = a^2 \nabla^2 u + (b^2 - a^2) \frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial x}, \tag{18}$$

$$c^2 \nabla^2 u_1 + a^2 \nabla^2 u_2 = a^2 \nabla^2 u + (c^2 - a^2) \frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial x}, \tag{19}$$

$$b^2 \nabla^2 \xi^0 + a^2 \nabla^2 \xi^0 = a^2 \nabla^2 \xi^0 + (b^2 - a^2) \frac{\partial \Delta^0}{\partial x}. \tag{20}$$

Wir addieren Glied für Glied die Gleichungen (4) und (10) dieses Paragraphen. Indem wir die Beziehungen (18), (19) und (20) in Betracht ziehen, finden wir, dass die durch Gleichungen (11) und (12) definierten Grössen u, v, w, ξ^0, η^0, ζ^0 Gleichungen genügen, die mit (2), § 4. identisch sind. Unser Satz ist somit bewiesen.

Man sieht, dass die drei Gleichungen (4) die Ausdehnungsgleichung [(3) des vorigen Paragraphen] enthalten, und dass die Gleichungen (10) direkt zu den Rotationsgleichungen [(6) des vorigen Paragraphen] führen.

§ 6. Betrachten wir jetzt die Gleichungen (4) des vorigen Paragraphen, nach welchen die Fortpflanzung einer Störung (u_1, v_1, w_1) in der betrachteten Flüssigkeit stattfindet. Differenzieren wir nach t und berücksichtigen zugleich die Anfangsgleichungen (4), so erhalten wir:

$$\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} - \qquad - c^2) \nabla^2 u_1 + T \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} - b^2 \nabla^2 u_1 \right) = 0. \tag{1}$$

Auf ähnliche Weise lassen sich aus Gleichungen (10) des vorigen Paragraphen, nach welchen die Störung (u_2, v_2, w_2) sich in der Flüssigkeit fortpflanzt, drei Gleichungen von der Form:

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} + T \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} - a^2 \nabla^2 u_2 \right\} = 0 \tag{2}$$

ableiten. Schliesslich lassen sich die Gleichungen (2), § 4, die sich auf die Totalbewegung beziehen, auf ganz analoge Weise in drei Gleichungen umwandeln, von denen die erste folgende ist:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - (b^2 - c^2)\frac{\partial \bar{\omega}}{\partial x} + T\frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - a^2 \nabla^2 u - (b^2 - a^2)\frac{\partial \bar{\omega}}{\partial x}\right\} = 0. \quad (3)$$

An diese Gleichungen lassen sich Bemerkungen knüpfen, die mit denen ganz analog sind, welche wir, von Gleichungen (2), § 4, ausgehend, zur Feststellung des im vorigen Paragraphen behandelten Satzes benutzt haben. Man findet leicht, dass die Summen

$$u_1 + u_2, \quad v_1 + v_2, \quad w_1 + w_2$$

den Gleichungen (3) genügen, vorausgesetzt, dass u_1, v_1, w_1 durch die Gleichungen (2), § 5, definiert sind (dabei muss die Funktion Ω der Gleichung (1) dieses Paragraphen genügen), und dass wir für u_2, v_2, w_2 die Werte (8), § 5, in welchen die Funktionen E, F, G den Gleichungen (2) dieses Paragraphen genügen, annehmen. So definiert, genügen offenbar die Komponenten u_1, v_1, w_1 den Gleichungen (1) und die Komponenten u_2, v_2, w_2 den Gleichungen (2).

Die Gleichungen (1), (2), (3) dieses Paragraphen enthalten die Gesetze der Fortpflanzung der Bewegung in einer neuen und offenbar einfacheren Form. Es ist leicht ersichtlich, dass jedes Integral der Gleichung (2), § 4, auch der Gleichung (3) dieses Paragraphen genügt. Das umgekehrte ist aber nicht notwendig der Fall. Ein Integral der Gleichung (3) genügt nicht notwendig der Gleichung (2), § 4. Eine analoge Bemerkung lässt sich erstens auf Gleichungen (4), § 5, und (1) dieses Paragraphen und zweitens auf Gleichungen (10), § 5, und (2) dieses Paragraphen, übertragen.

§ 7. In unserem Problem wird also die von Clebsch angegebene Methode der Zerlegung der sich fortpflanzenden Bewegung jedenfalls in bestimmten Fällen anwendbar sein. Es lässt sich leicht beweisen, dass dies unter den von uns vorausgesetzten Bedingungen immer der Fall ist. Ohne Mühe lässt sich folgender Satz beweisen:

Seien $u\,(x, y, z, t)$, $v\,(x, y, z, t)$, $w\,(x, y, z, t)$, $\xi^0\,(x, y, z)$, $\eta^0\,(x, y, z)$, $\zeta^0\,(x, y, z)$ sechs beliebige Funktionen, die den drei Gleichungen von der Form (2), § 4, genügen. Sie lassen sich immer in der Form:

$$u_1 + u_2, \; v_1 + v_2, \; w_1 + w_2, \; \xi_1^0 + \xi_2^0, \; \eta_1^0 + \eta_2^0, \; \zeta_1^0 + \zeta_2^0 \qquad (1)$$

schreiben, wobei diese neuen Komponenten durch die Gleichungen definiert sind:

$$u_1 = \frac{\partial \Omega}{\partial x} \qquad v_1 = \frac{\partial \Omega}{\partial y} \qquad w_1 = \frac{\partial \Omega}{\partial z} \qquad (2)$$

$$\xi_1^0 = \frac{\partial \Psi^0}{\partial x} \qquad \eta_1^0 = \frac{\partial \Psi^0}{\partial y} \qquad \zeta_1^0 = \frac{\partial \Psi^0}{\partial z} \qquad (3)$$

$$u_2 = \frac{\partial G}{\partial y} - \frac{\partial F}{\partial z} \qquad v_2 = \frac{\partial E}{\partial z} - \frac{\partial G}{\partial x} \qquad w_2 = \frac{\partial F}{\partial x} - \frac{\partial E}{\partial y} \tag{4}$$

$$\xi_2^0 = \frac{\partial \Gamma^0}{\partial y} - \frac{\partial \Phi^0}{\partial z} \qquad \eta_2^0 = \frac{\partial H^0}{\partial z} - \frac{\partial \Gamma^0}{\partial x} \qquad \zeta_2^0 = \frac{\partial \Phi^0}{\partial x} - \frac{\partial H^0}{\partial y} \tag{5}$$

Hierin bezeichnen Ω und Ψ^0 zwei Funktionen $\Omega(x, y, z, t)$ und $\Psi^0(x, y, z)$, die der Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial t^2} = b^2 \nabla^2 \Omega - \frac{\varepsilon^{-t/T}}{T} b^2 \nabla^2 \Psi^0 - \varepsilon^{-t/T} \int_0^t \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} c^2 \nabla^2 \Omega \tag{6}$$

genügen; $E, F, G, H^0, \Phi^0, \Gamma^0$ sind sechs Funktionen $E(x, y, z, t)$, $F(x, y, z, t)$, $G(x, y, z, t)$, $H^0(x, y, z)$, $\Phi^0(x, y, z)$, $\Gamma^0(x, y, z)$ die drei Gleichungen von der Form:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = a^2 \nabla^2 E - \frac{\varepsilon^{-t/T}}{T} a^2 \nabla^2 H^0 - \varepsilon^{-t/T} \int_0^t \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} a^2 \nabla^2 E \tag{7}$$

genügen. Die Grössen u_1, v_1, w_1 genügen dann den Gleichungen (4), § 5, und die Grössen u_2, v_2, w_2, genügen den Gleichungen (10) desselben Paragraphen.

Dieses Theorem lässt sich leicht mittels Überlegungen beweisen, die ähnlich denen sind, welche Herr Duhem[1]) benutzt hat in seiner Begründung des Clebschschen Satzes für isotrope Körper. Das Prinzip des Beweises ist dasselbe; man wird durch Vergleich mit der citierten Abhandlung leicht sehen, welche Änderungen in der Ausführung der Betrachtungen unter Voraussetzung unserer Gleichungen nötig sein werden.

In einer zweiten schönen Abhandlung[2]) hat Herr Duhem bewiesen, dass das Clebschsche Theorem sich auf mannigfaltige Bewegungen anwenden lässt, vorausgesetzt, dass sie von einem sehr allgemeinen Typus von simultanen partiellen Differentialgleichungen ausgedrückt werden können. Dieser Typus enthält wie leicht ersichtlich, unsere Gleichungen (3), § 6, als speziellen Fall. Man kann also folgenden Satz aufstellen: Haben wir drei beliebige Funktionen u, v, w der Koordinaten und der Zeit, die den Gleichungen (3), § 6, genügen, so lassen sie sich immer in die Form

$$u_1 + u_2, \quad v_1 + v_2, \quad w_1 + w_2$$

bringen; die Grössen u_1, v_1, w_1 sind durch die Gleichungen (2), § 5, bestimmt, in welchen Ω eine Funktion ist, die der Gleichung (1), § 6, genügt; die Grössen u_2, v_2, w_2 lassen sich aus den Gleichungen (8), § 5,

[1]) Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux (5) **3**, 327—333 (1898).

[2]) Journ. de Mathém. pures et appliquées (5) **6**, 228, § 11, Gleichungen (26).



berechnen, wo E, F, G ihrerseits drei Gleichungen von der Form (2), § 6, genügen. Gemäss unserer am Schluss des § 6 gemachten Bemerkung lässt sich der eben aufgestellte Satz auf sämtliche, den Gleichungen (2), § 4, genügende Funktionen u, v, w anwenden.

§ 8. Betrachten wir jetzt die Gleichungen der Bewegung (2), § 2. Sie lassen sich auf eine ganz analoge Weise transformieren, wie wir das schon mit den Fortpflanzungsgleichungen (§ 6) ausgeführt haben. Nach der Variablen t differenziert und transformiert mittels der ursprünglichen Gleichungen lassen sich nämlich die Gleichungen (2), § 2, in die Form bringen:

$$\varrho \frac{du}{dt} - \varrho X + \frac{\partial p}{\partial x} + T \frac{\partial}{\partial t}\left(\varrho \frac{du}{dt} - \varrho X + \frac{\partial p}{\partial x}\right) -$$

$$- \mu \nabla^2 u - (\lambda + \mu) \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial x} = 0. \tag{1}$$

wo:

$$n T = \mu \tag{2}$$

$$(k - h - {}^2/_3\, n)\, T = \lambda \tag{3}$$

gesetzt ist. Die Gleichungen (2) und (3) entsprechen den in § 8 unserer früheren Abhandlung gegebenen.

Die Gleichungen (1) stellen die Gleichungen der Bewegung einer Flüssigkeit dar in einer Form, die interessant zu sein scheint. Durch die Annahme derjenigen Hypothesen, welche unserem Problem (siehe oben, § 3) eigentümlich sind, führen sie direkt zu den Gleichungen (3), § 6.

§ 9. Die oben angegebene Form der Bewegungsgleichungen ist geeignet, ein wichtiges Kennzeichen der vorgetragenen Theorie hervortreten zu lassen. Die in der Hydrodynamik für reibende Flüssigkeiten allgemein angenommenen Bewegungsgleichungen sind, wenn wir unsere gewöhnliche Bezeichnungsweise beibehalten:

$$\varrho \frac{du}{dt} - \varrho X + \frac{\partial p}{\partial x} - \mu \nabla^2 u - (\lambda + \mu) \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial x} = 0. \tag{1}$$

Diese Gleichungen lassen sich nun mittels zwei Hypothesen aus Gleichungen (1) des vorigen Paragraphen ableiten: 1. durch die Annahme $T = 0$, 2. durch die Annahme, dass, zu gleicher Zeit, die Produkte nT und $(k - h - \frac{2}{3} n)\, T$ endliche Werte behalten. Die klassische Theorie der inneren Reibung, die von Navier, Poisson, Stokes, Maxwell, Stefan, O. E. Meyer und vielen anderen Gelehrten entwickelt worden ist, gehört daher in die Klasse jener vereinfachten Theorien, die man

Fouriersche Theorien[1]) nennen kann. Sie bildet einen speziellen Fall, man könnte sagen einen Grenzfall der hier besprochenen Theorie. Zu demselben Schluss gelangt man, indem man von Gleichungen (7) und (8), § 8, unserer früheren Abhandung ausgeht.

Von Interesse ist, die Gesetze für die Fortpflanzung einer kleinen Bewegung in einer reibenden Flüssigkeit, die sich aus der gewöhnlich angenommenen Theorie ableiten lassen, mit den oben festgestellten zu vergleichen. Die Gleichungen der Fortpflanzung in der klassischen Theorie sind von der Form:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - (b^2 - c^2)\frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial x} - T\frac{\partial}{\partial t}\left\{a^2 \nabla^2 u + (c^2 - a^2)\frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial x}\right\} = 0. \quad (2)$$

Diese Gleichungen entsprechen einer Ausdehnungsstörung, deren Gleichung:

$$\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} - (b^2 - c^2)\nabla^2 u_1 - T\frac{\partial}{\partial t}(c^2 \nabla^2 u_1) = 0 \quad (3)$$

ist, sowie einer Rotationsstörung, die durch Gleichungen von der Form:

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} - T\frac{\partial}{\partial t}(a^2 \nabla^2 u_2) = 0 \quad (4)$$

[2]) bestimmt ist. Die Gleichungen (2) sind mit den Gleichungen (3), § 6, vergleichbar; die Gleichungen (3) und (4) sind mit den Gleichungen (1), resp. (2), desselben Paragraphen vergleichbar. Aus diesen Betrachtungen lässt sich schliessen, dass zwischen unseren Resultaten und denen der klassischen Theorie ein deutlicher Unterschied, selbst wenn die Zeit T klein ist, vorhanden sein wird; derselbe bezieht sich auf die Rotationsstörung u_2, v_2, w_2.

Die Gleichungen (3) dieses Paragraphen sind schon längere Zeit bekannt. Sie wurden im Jahre 1845 von Stokes[3]) aufgestellt in der Absicht, die Rolle der inneren Reibung bei der Fortpflanzung des Schalles zu erklären. Offenbar stellt die Differenz $(b^2 - c^2)$ die Geschwindigkeit dar, mit welcher sich eine Schallwelle in der betrachteten Flüssigkeit fortpflanzt, wenn man sich dieselbe als reibungslos denkt. Nimmt man mit Stokes:

$$\lambda = -{}^2/_3\,\mu$$

an, d. h. setzt man $k = h$ nach unserer Bezeichnungsweise (siehe § 9 der früheren Abhandlung), so findet man:

---

[1]) Siehe Bull. Internat. de l'Académie des Sciences de Cracovie 1901, Sitzung vom 14. Oktober, S. 335.

[2]) Siehe Duhem, Journ. de Mathém. pure et appliquées (5) 6, 256.

[3]) Trans. of the Cambridge Phil. Soc. 8, 287. — Mathematical and Physical Papers 1, 101. Cambridge 1880.

$$c^2 T = {}^4/_3 \frac{\mu}{\varrho}, \tag{6}$$

und die Gleichungen (3) gehen über in:

$$\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} - (b^2 - c^2) \nabla^2 u_1 - {}^4/_3 \frac{\mu}{\varrho} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla^2 u_1) = 0. \tag{7}$$

Diese sind die Gleichungen von **Stokes**. Will man sie mit den Gleichungen der Störung (u_1, v_1, w_1) in ihrer ursprünglichen Form vergleichen, so kann man zu den Gleichungen (4), § 5, zurückgreifen. Diese letzteren können wie folgt geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} - (b^2 - c^2) \nabla^2 u_1 + \frac{\varepsilon^{-t/T}}{T} b^2 \nabla^2 \xi_1{}^0 - \\ - c^2 T \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \varepsilon^{-t/T} \int_0^t \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} \nabla^2 u_1 \right\} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Diese Gleichungen zusammen mit Gleichungen (7) bestätigen den schon früher gezogenen Schluss, und zwar: wenn die Relaxationszeit sehr klein ist, können unsere Gleichungen über die Ausdehnungsstörung zu keinen Aussagen führen, die von den aus der gewöhnlich angenommenen Theorie sich ergebenden prinzipiell verschieden wären.

§ 10. Betrachten wir jetzt die Gleichungen, nach welchen die Fortpflanzung der Wirbelbewegung stattfindet. Das sind in erster Linie die Gleichungen (10), § 5. Daraus haben wir die Gleichungen (2), § 6, abgeleitet, die durch Integration drei Gleichungen von der Form:

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial u_2}{\partial t} - a^2 \nabla^2 u_2 = A(x, y, z) \tag{1}$$

ergeben. Geben wir dem Symbol Pot[1]) die durch die Gleichung:

$$\text{Pot} = -4\pi \nabla^{-2} \tag{2}$$

definierte Bedeutung, und schreiben wir:

$$f = u_2 - \text{Pot}\left(\frac{A(x, y, z)}{4\pi a^2}\right). \tag{3}$$

Wir können die Gleichung (1) unter Benutzung von Gleichung (3) auf folgende Weise schreiben:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial f}{\partial t} - a^2 \nabla^2 f = 0. \tag{4}$$

Dies ist die verallgemeinerte „Telegraphengleichung", die Gegenstand der Untersuchungen mehrerer Mathematiker gewesen ist, namentlich **Heaviside**, **Poincaré**, **Picard**, **Boussinesq**, **Birkeland**, **Voigt**.

[1]) **Heaviside**, Electromagnetic Theory **1**, 205. London 1893.

Eine Beziehung zwischen der Funktion $A(x, y, z)$, die in Gleichung (1) vorkommt, und den anfänglichen Werten der Variablen (die dem Zeitpunkt $t = 0$ entsprechen) lässt sich leicht feststellen. Schreiben wir:

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = U; \tag{5}$$

dann erhalten wir aus Gleichung (1):

$$U = U^0 \varepsilon^{-t/T} + \varepsilon^{-t/T} \int_0^t dt\, \varepsilon^{t/T} (a^2 \nabla^2 u_2 + A). \tag{6}$$

Die Gleichung (1) lässt sich also in die Form bringen:

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = a^2 \nabla^2 u_2 - \frac{\varepsilon^{-t/T}}{T} (U^0 - TA) - \varepsilon^{-t/T} \int_0^t \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} a^2 \nabla^2 u_2. \tag{7}$$

Ein Vergleich dieser Gleichung [(7) dieses Paragraphen] mit der Gleichung (10), § 5, ergiebt:

$$A(x, y, z) = \frac{1}{T} (U^0 - a^2 \nabla^2 \xi_2^0). \tag{8}$$

Für U kann man hier $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)^0$ einfügen. Mit Rücksicht auf Gleichung (3) folgt, dass der Ausdruck:

$$u_2 = f + \frac{\xi_2^0}{T} + \text{Pot}\left(\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)^0}{4 \pi a^2 T}\right) \tag{9}$$

das Integral der Gleichung (10), § 5, d. h. der Gleichung der partiellen Störung (u_2, v_2, w_2) ist. Übrigens dürfen wir hier eine beliebige harmonische Funktion, welche von der Zeit unabhängigen ist, hinzu addieren. In dem so erhaltenen Ausdruck ist f das einzige Glied, welches gleichzeitig von der Zeit und den Koordinaten abhängig ist. Daher setzt sich die Störung (u_2, v_2, w_2) folgendermassen zusammen: erstens, aus einer transversalen Welle (f, g, h) mit einem mit der Geschwindigkeit a fortrückenden Front, während sich hinter diesem ein Residuum befindet, welches allmählich abnimmt und endlich verschwindet; zweitens: aus einer räumlichen Verteilung gewisser, von der Zeit unabhängigen Funktionen, die durch den Anfangszustand des Mediums bestimmt sind. Diese Verteilung addiert sich einfach zu der eigentlichen wellenförmigen Störung, die durch die Gleichung (4) dieses Paragraphen gegeben ist; dieselbe dürfte vielleicht wegen der durch Gleichung (2), § 3, ausgedrückten Beziehung den Namen Starrheitswelle erhalten.

Es ist leicht zu sehen, dass unter den verschiedenen Störungen, aus welchen die Gesamtstörung zusammengesetzt ist, die Starrheitswelle

die einzige ist, die übrig bleibt im Falle einer vollkommen inkompressiblen Flüssigkeit. Nehmen wir an:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0, \; \frac{\partial \varrho}{\partial x} = 0, \; \frac{\partial \varrho}{\partial y} = 0, \; \frac{\partial \varrho}{\partial z} = 0, \tag{10}$$

so erhalten wir nämlich:

$$\bar{\omega} = 0, \; \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \; \frac{\partial p}{\partial y} = 0, \; \frac{\partial p}{\partial z} = 0. \tag{11}$$

Unter diesen Bedingungen ergeben Gleichungen (1), § 8 (mittels der fundamentalen Hypothesen, die im § 3 angeführt sind) drei Gleichungen von der Form:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{1}{T}\frac{\partial u}{\partial t} - a^2 \nabla^2 u = 0, \tag{12}$$

woraus sich die Richtigkeit des angegebenen Satzes ergiebt.

§ 11. Wir wollen ein partikuläres Integral der Gleichung (4) des vorigen Paragraphen betrachten; dieser Fall, obwohl sehr elementar, hat trotzdem einiges Interesse. Die allgemeinen Eigenschaften der Integrale dieser Gleichung sind in den im vorigen Paragraphen erwähnten Arbeiten behandelt. Seien:

$$u_2 = 0; \; v_2 = v_2(x, t); \; w_2 = w_2(x, t). \tag{1}$$

Die Bewegung ist in einer Ebene enthalten. Beschränken wir uns auf die Betrachtung der Komponenten v_2. Bezeichnen wir drei neue Konstanten mit B, β, σ, die Grösse -1 mit i^2, und setzen wir:

$$v_2 = B\varepsilon^{i\sigma t}\varepsilon^{\beta x} + \frac{\xi_2^0}{T} + \text{Pot}\left(\frac{i\sigma B\varepsilon^{\beta x}}{4\pi a^2 T}\right). \tag{2}$$

Führen wir diesen Ausdruck für v_2 in die Gleichung (10), § 5, ein, so genügt er dieser Gleichung unter der Bedingung:

$$\beta^2 = \frac{i\sigma}{a^2 T}(1 + i\sigma T), \tag{3}$$

oder, wie man, falls σT klein ist, auch schreiben kann:

$$\beta = \pm \sqrt{\frac{\sigma}{2a^2 T}}\left\{1 - {}^1/_2\,\sigma T + i(1 + {}^1/_2\,\sigma T)\right\}. \tag{4}$$

Stellen wir uns jetzt eine Flüssigkeit vor, die durch die Ebene $x = 0$ begrenzt, dagegen in der Richtung der positiven x-Axe unbegrenzt ist. Den variablen Teil der Bewegung kann man unter folgende Form bringen:

$$B\varepsilon^{-x/l}\cos\sigma\left(t - \frac{x}{q}\right), \tag{5}$$

indem man setzt:

$$a\sqrt{2\sigma T}\,(1 - {}^1/_2\,\sigma T) = q; \qquad a\sqrt{\frac{2T}{\sigma}}\,(1 + {}^1/_2\,\sigma T) = l. \tag{6}$$

Die Wellenlänge wird durch die Gleichung:

$$\frac{\lambda}{l} = 2\pi(1 - \sigma T) \tag{7}$$

gegeben. Die Welle wird beim Fortschreiten sehr schnell geschwächt[1]). Die Bewegung ist, wie leicht ersichtlich, eine durch eine Schwingung $B\cos\sigma t$ der mit der Ebene $x = 0$ zusammenfallenden festen Oberfläche erzwungene.

Man sieht, dass in den vorhergehenden Gleichungen das Produkt $a^2 T$ durch das Verhältnis $\frac{\mu}{\varrho}$ (welchen man als „kinematischen" Koëffizienten der inneren Reibung bezeichnet) ersetzt werden kann; folglich können die Grössen q, λ, l für jeden speziellen Fall wenigstens annähernd vorausberechnet werden.

Falls σT sehr gross ist, haben wir in erster Annäherung die Gleichungen:

$$q = a; \qquad \lambda = \frac{2\pi a}{\sigma} \tag{8}$$

$$l = 2aT; \quad \frac{\lambda}{l} = \frac{\pi}{\sigma T}. \tag{9}$$

In diesem Falle ist die bei der Fortpflanzung der Welle stattfindende Absorption beinahe unmerklich. Nehmen wir an, wie im vorhergehenden, dass der Wert von $a^2 T$ oder $\frac{\mu}{\varrho}$ für die betrachtete Flüssigkeit bekannt ist, ohne dass wir im stande wären, die Werte der einzelnen Faktoren a und T anzugeben. Unter diesen Bedingungen ist es unmöglich, die Werte von q, λ, l im voraus zu berechnen; könnte man jedoch irgend eine davon experimentell bestimmen, so würden sich die Werte von a und T für die untersuchte Flüssigkeit ableiten lassen.

Setzen wir zur Abkürzung:

$$\sqrt{\sigma^2 T^2 + 1} - \sigma T = R, \tag{10}$$

so erhalten wir die exakten Gleichungen:

$$q = a\sqrt{2\sigma TR}; \qquad \lambda = 2\pi a\sqrt{\frac{2TR}{\sigma}} \tag{11}$$

$$l = a\sqrt{\frac{2T}{\sigma R}}; \qquad \frac{\lambda}{l} = 2\pi R. \tag{12}$$

[1]) Lamb, Hydrodynamics 538. Cambridge 1895.

Die mitgeteilten Ergebnisse lassen die Erwartung als berechtigt erscheinen, dass die Starrheitswelle, die in reibenden Flüssigkeiten hervorgerufen werden kann, sich als den gegenwärtigen Beobachtungsmitteln der Wissenschaft zugänglich erweisen wird.

§ 12. Im vorhergehenden haben wir bei der Untersuchung der Fortpflanzung einer kleinen Bewegung in einem kontinuierlichen Medium durchgehends die Komponenten der Verschiebungsgeschwindigkeit u, v, w benutzt. Diese Darstellungsmethode ist sehr bequem, wenn man annimmt, dass das in Frage kommende Medium die Beschaffenheit einer Flüssigkeit besitzt. Nun ist zu erwägen, dass es uns vollauf gestattet ist, den Konstanten n, k, h, T des Mediums beliebige Werte zu geben. Nehmen wir also an, dass die Moduln n, k, h oder die Zeit T, oder sowohl die Moduln als die Zeit, sehr grosse Werte besitzen. Unter diesen Bedingungen hat das Medium eine solche Beschaffenheit, dass man das Recht haben wird, dasselbe als ein Modell derjenigen Klasse von Körpern anzusehen, die man gewöhnlich [1]) als plastische (oder sogar als feste) bezeichnet. — Bei der Untersuchung einer Bewegung, die in einem Medium von solcher Beschaffenheit vor sich geht, wird es sich empfehlen, auf die Verschiebungskomponenten ξ, η, ζ selbst zurückzugehen. Aus den §§ 1 und 5 der früheren Abhandlung haben wir folgende Gleichung:

$$\frac{dp}{dt} = -h\dot{\omega} = -h\frac{d\triangle}{dt}, \tag{1}$$

andererseits haben wir Gleichung (2), § 2. Zieht man in Betracht die Gleichungen, die die in § 3 oben aufgestellten Hypothesen ausdrücken, so erhält man drei Gleichungen von der Form:

$$\varrho\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x}(h\triangle - p^0 - h\triangle^0) + \varepsilon^{-t/T}\left\{n\nabla^2\xi^0 + (k+\tfrac{1}{3}n)\frac{\partial\triangle^0}{\partial x}\right\} +$$
$$+\varepsilon^{-t/T}\int_0^t dt\,\varepsilon^{t/T}\frac{\partial}{\partial t}\left\{n\nabla^2\xi + (k-h+\tfrac{1}{3}n)\frac{\partial\triangle}{\partial x}\right\}. \tag{2}$$

Zur Abkürzung wollen wir:

$$\Phi = \frac{p^0 + h\triangle^0(1-\varepsilon^{-t/T})}{\varrho} \tag{3}$$

setzen; wir integrieren das letzte Glied der rechten Seite der Gleichung

---

[1]) Siehe im ersten Band der Rapports présentés au Congrès de Physique réuni à Paris en 1900 die Abhandlungen von Sir W. Roberts-Austen und Herrn A. Stansfield, von Herrn W. Spring und Herrn B. Weinberg.

(2), wodurch wir erhalten:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} &= a^2 \nabla^2 \xi + (b^2 - a^2) \frac{\partial \Delta}{\partial x} - \frac{\partial \Phi}{\partial x} - \\ &- \varepsilon^{-t/T} \int_0^t \frac{dt}{T} \varepsilon^{t/T} \left\{ a^2 \nabla^2 \xi + (c^2 - a^2) \frac{\partial \Delta}{\partial x} \right\}.\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Diese Gleichungen (4) haben dieselbe Form wie die Gleichungen (2). § 4 und können auf analoge Weise behandelt werden. Von Interesse ist, dieselben mit den im Jahre 1873 von Herrn O. E. Meyer gegebenen Gleichungen zu vergleichen, die aufgestellt waren zu dem Zwecke, von der Erscheinung der elastischen Nachwirkung Rechenschaft zu geben.

Die Bedeutung der Änderung der Atomvolume. II. Die wahrscheinliche Wärmequelle chemischer Verbindung und eine neue Atomhypothese[1]).

Von

Th. W. Richards.

(Mit 2 Figuren im Text.)

In einer ersten Mitteilung an die American Academy of Arts and Sciences im Mai 1900, die ein Jahr später in revidierter Form in den Abhandlungen derselben gedruckt wurde[2]), wurden gewisse interessante Thatsachen, die Bedeutung der Änderung der Atomvolume betreffend, aufgezählt und besonders hervorgehoben. Es wurde gezeigt, dass die in Flüssigkeiten und festen Körpern während einer chemischen Reaktion eintretenden Kontraktionen und Expansionen zu den in Betracht kommenden Affinitäten, so weit wir diese Affinitäten schätzen können, in bestimmter Beziehung stehen. Eine grössere Affinität scheint eine grössere Kontraktion zu bewirken, wenn die in Frage kommenden Kompressibilitäten gleich sind. Es schien möglich, dass dieser Gedanke sehr fundamentale und weitreichende Anwendungen erfahren könnte, und dass er ferner zu einer zum Teil neuen Auffassung der Atomhypothese führen könnte.

Viele solche Anwendungen sind schon gemacht worden und haben plausible Resultate ergeben. Die detaillierte Ausarbeitung dieses Gedankens nach den verschiedensten Seiten hin würde den Umfang eines Buches annehmen; in der vorliegenden Mitteilung soll versucht werden, die Verhältnisse nur einer einzigen Seite dieser Frage zu skizzieren.

In der schon vorhin erwähnten Abhandlung wurde der Gedanke ausgesprochen, dass die bei der chemischen Reaktion auftretende Wärme auf diejenige Arbeit zurückgeführt werden könnte, welche von der chemischen Affinität geleistet wird, indem sie die in Betracht kommen-

[1]) Diese Abhandlung erscheint gleichzeitig in den Verhandlungen der Americ. Acad. Übersetzt von C. Ernst.

[2]) Proc. Americ. Acad. 37, 1 (1901); ebenso: Diese Zeitschr. 40, 169 (1902).



den Stoffe komprimiert. Aus der weiter unten folgenden Diskussion wird sich die nahe Beziehung, welche zwischen diesen beiden Thatsachen besteht, ergeben.

Die grösste Schwierigkeit, die sich der Bestimmung dieser Beziehung in den Weg stellt, ist die ausserordentliche Dürftigkeit des die Kompressibilität betreffenden Zahlenmaterials. Offenbar enthält die Kompressibilität einer Verbindung zu viele möglichen Variablen, als dass sie ohne weiteres die sichere Grundlage einer genauen Schlussfolgerung bilden könnte. Unter den Elementen sind, wie es scheint, nur Quecksilber, Blei, Kupfer und Eisen in der unbestimmten Form des Stahls, auch nur oberflächlich untersucht worden[1]). Das Problem wird ferner dadurch noch mehr verwickelt, dass der Kompressibilitätskoëffizient mit zunehmendem Druck abnimmt.

Die Arbeit, welche notwendig ist, um einen gegebenen Stoff um einen bestimmten Betrag zu komprimieren, kann nur dann berechnet werden, wenn die Änderungen der Kompressibilität in dem ganzen Gebiet bekannt sind. Und da die in der vorliegenden Frage involvierten Drucke offenbar viele Tausende von Atmosphären betragen, so scheint die präzise Lösung dieses Problems in weiter Ferne zu liegen, wenn sie auch durchaus nicht unmöglich scheint.

Durch eine Annäherungsmethode wird man vielleicht einige Aufklärung über diese Verhältnisse erlangen. Wählt man eine einzelne Reihe von Verbindungen, z. B. die Chloride, so liegt auf der Hand, dass ein grösserer Anteil der Kompressibilität in der ganzen Serie der Kompressibilität des Chlors entsprechen sollte. In denjenigen Fällen, in denen die Kompressibilität des Metalls am kleinsten ist, würde die Volumänderung fast allein von der Kompression des Metalloids herrühren.

Mit Rücksicht auf diese Überlegungen, sollte man eine erste Annäherung dadurch erhalten, dass man die wirklichen Kontraktionen, welche bei der Bildung von dasselbe Chlorgewicht enthaltenden Substanzmengen eintreten, mit der in jedem Falle abgegebenen Wärme vergleicht. Der Ausgang ist in jedem Falle flüssiges Chlor, mit dem Molekularvolum von ungefähr 50 oder dem Atomvolum von ungefähr 25 bei 20°. Bei der Angabe der Bildungswärme des Chlors in den Tabellen wird gewöhnlich vom Gaszustande bei Atmosphärendruck ausgegangen. Folglich müssen die latente Verdampfungswärme und die

---

[1]) Landolt und Börnstein, Physikal.-chemische Tabellen 268. 278 (1894). Wenn nicht anders bemerkt, sind alle in dieser Abhandlung benutzten Zahlen diesem vorzüglichen Werke entnommen.



Ausdehnungswärme des Chlors von den gewöhnlichen Werten abgezogen werden, um einen genauen Vergleich zu ermöglichen [1]).

Immerhin können diese Grössen nicht gross sein im Verhältnis zur Wärme, die bei der Vereinigung mit dem Metall auftritt, und sie würden in allen Fällen ganz gleichmässig zur Geltung kommen. Folglich können für die erste Annäherung die gewöhnlichen Werte der Bildungswärme angegeben werden, ohne die Schlussfolgerungen zu beinträchtigen.

In folgender Tabelle sind die Kontraktionen, welche eintreten, wenn zwei Atome Chlor sich mit einem anderen Stoff verbinden, und die bei dem Vorgange auftretende Wärme verglichen.

Kontraktion verglichen mit der Bildungswärme.

Metall	Atomvolum des Metalls	Atomvolum des Metalls + n-mal Atomvolum des Chlors	Molekularvolum des Chlorids	Differenz oder Kontraktion	Kontraktion entsp. zwei Atomen Chlor	Bildungswärme entspr. zwei Atomen in Kilojoules
Lithium′	11·9	36·9	20·9	16·0	32·0	784
Kohlenstoff′′′′	3·4	103·4	96·5	6·9	3·5	99
Natrium′	23·7	48·7	27·2	21·5	43·0	816
Magnesium′′	13·3	63·3	43·9	19·4	19·4	632
Kalium′	45·5	70·5	37·8	32·7	65·4	872
Calcium′′	25·3	75·3	50·0	25·3	25·3	760
Eisen′′	7·1	57·1	42·6	14·5	14·5	343
Nickel′′	6·7	56·7	50·4 (?)	6·3	6·3	312
Kobalt′′	6·7	56·7	44·2	12·5	12·5	320
Kupfer′′	7·1	57·1	44·1	13·0	13·0	216
Zink′′	9·5	59·5	49·6	9·9	9·9	407
Strontium′′	34·5	84·5	51·9	32·6	32·6	772
Silber′	10·3	35·3	26·0	9·3	18·6	123
Kadmium′′	13·0	63·0	46·5	16·5	16·5	390
Baryum′′	37·0	87	53·9	33·1	33·1	815
Quecksilber′′	14·7	64·7	50·0	14·7	13·7	223
Thallium′	17·2	42·2	34·1	8·1	16·2	406
Blei′′	18·2	68·2	48·1	20·1	20·1	346

Der sich ergebende Parallelismus zwischen der Reaktionswärme und der Kontraktion zeigt sich sehr deutlich sowohl in der Tabelle als auch in der nebenstehenden Figur, in welcher die Resultate der Tabelle graphisch dargestellt sind. Die Elemente sind nach ihren

[1]) Die latente Wärme könnte annähernd aus den Knietschschen Daten, wie folgt, berechnet werden:

$$q = \frac{RT^2 dP}{P dT} = \frac{8·31 \times 293^2 \times 0·19}{6·62} = 20500 \text{ Joules}$$

oder 20·5 Kilojoules, zwischen 20 und 21° für die Verdampfung von einem g-Molekül. Die grossen Abweichungen vom Gasgesetze, welche das Chlor zeigt, machen die Rechnung sehr unsicher. Es lässt sich jedoch aus derselben entnehmen, dass die Werte relativ klein sind. Die bei der Ausdehnung absorbierte Wärme muss ebenfalls wegen derselben Abweichung zweifelhaft sein.



Atomgewichten geordnet, und beide Gruppen von Daten sind auf den Abscissen aufgetragen, weil diese Darstellungsmethode eine spätere Vergleichung erleichtert, und weil sie gewisse von der Periodizität herrührende Unregelmässigkeiten vermeidet. Jeder Teilstrich stellt eine Kontraktion von 10 ccm für die linke Kurve und 100 Kilojoules Wärmeenergie für die rechts liegende Kurve dar.

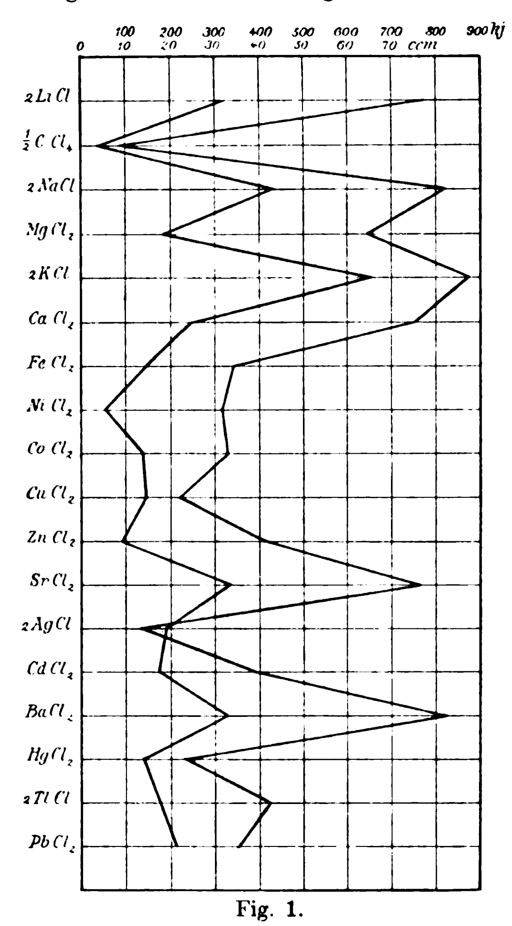


Fig. 1.

Der Verlauf der beiden Kurven ist zu ähnlich, als dass dies nur vom Zufall herrühren könnte. Man ist genötigt anzunehmen, dass eine fundamentale Beziehung zwischen beiden Phänomenen vorhanden ist.

In diesen Kurven ist die Kompressibilität nur dem Chlor zugeschrieben worden, und diejenige des anderen Bestandteiles ist vernachlässigt worden, aber wenn die letztere gross ist, so muss derselben ebenfalls Rechnung getragen werden. Unglücklicherweise sind unsere auf die Kompressibilität sich beziehenden Daten ausserordentlich beschränkt. Jedoch zeigen angenäherte Berechnungen, die sich auf bereits bekannte oder vermutete Kompressibilitäten stützen, dass wenigstens einige von den Unregelmässigkeiten in dem Parallelismus dieser Ursache zugeschrieben werden können.

Wir können daher folgendes Gesetz formulieren: Die Arbeit, welche zur Kompression, die bei der Bildung eines festen oder flüssigen Stoffes durch die Verbindung von zwei anderen eintritt, nötig ist, ist angenähert proportional der abgegebenen Wärme.

Die Beziehung mag noch weiter durch eine die Daten für die

Bromide enthaltende Tabelle illustriert werden. Es könnten natürlich noch viele andere Daten mitgeteilt werden. Um die Kontraktion des Metalls soviel als möglich zu eliminieren, ist es natürlich, zum Vergleich ein gemeinsames Metalloid zu wählen, welches einen relativ grossen Kompressibilitätskoëffizienten hat. Daher sind sowohl Chlor als auch Brom sehr dienlich.

Vergleich der Kontraktion mit der Bildungswärme bei der Synthese der Bromide.

Metall	Atomvolum der Metalle	Atomvolum des Metalls + *n*-mal Atomvolum des Broms	Molekularvolum der Bromide	Differenz oder Kontraktion	Kontraktion entspr. zwei Atomen Brom	Bildungswärme entspr. zwei Atomen Brom
Natrium	23·7	49·2	34·2	15·0	30·0	718
Kalium	45·5	71·0	44·2	26·8	53·6	786
Calcium	25·3	76·3	60·1	16·4	16·4	648
Zink	9·5	60·5	54·7 [1]	5·8	5·8	318
Strontium	34·5	85·5	58·4 [1]	27·1	27·1	659
Kadmium	13·0	64·0	56·9	7·1	7·1	315
Baryum	37·0	88·0	62·2 [1]	25·8	25·8	711

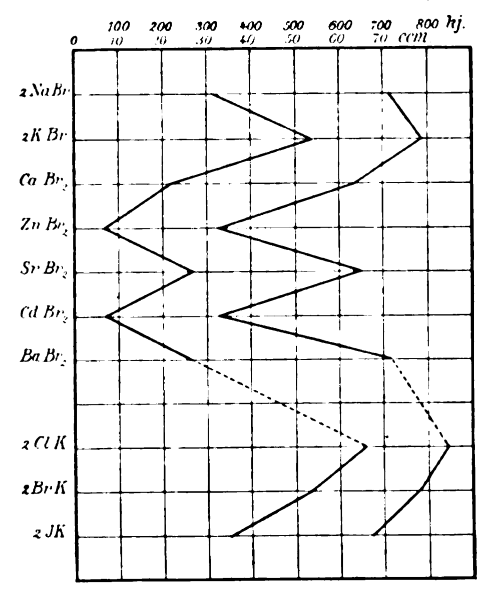


Fig. 2.

Schliesslich mag noch ein Beispiel angeführt werden für den Fall, dass ein einziges Metall mit verschiedenen Metalloiden in Verbindung tritt.

[1]) Diese Werte wurden aus sehr genauen Bestimmungen der spezifischen Gewichte, die kürzlich im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, berechnet. Siehe Proc. Americ. Acad. **31**, 163 (1895).

Vergleich der Kontraktion mit der Bildungswärme bei der Synthese der Halogensalze des Kaliums.

Halogene	Atomvolum des Halogens	Summe der Atomvolume des Metalls und Halogens	Molekularvolum des Salzes	Differenz oder Kontraktion	Bildungswärme von zwei Molen
Chlorin	25·0	70·5	37·5	33·0	850[1]
Bromin	25·5	71·0	44·2	26·8	786
Jodin	25·7	71·2	53·8	17·4	670

In diesem letzten Fall wurde Kalium gewählt, weil es wahrscheinlich unter die am meisten kompressiblen Metalle gehört.

Obgleich die allgemeine Tendenz des Gesetzes offenkundig ist, und eine Korrektion für die individuellen Kompressionen dieselbe unzweifelhaft noch klarer hervortreten lassen würde, bleiben trotzdem einige Ausnahmen zu erklären. Dieselben können von verschiedenen Ursachen herrühren. Erstens sind die spezifischen Gewichte vieler Körper nur annähernd bekannt[2]), zweitens ist es wichtig, dass die Rechnung immer für dieselbe Modifikation eines jeden Stoffes ausgeführt wird. Eine plausible Erklärung hat sich sogar für die aussergewöhnlich grosse Abweichung des Chlorsilbers finden lassen. Dieser Punkt soll hier jedoch nicht weiter erörtert werden, da er noch einer experimentellen Prüfung untersteht.

Nachdem die offenkundigeren experimentellen Fehler betrachtet worden sind, treten uns sofort zwei wichtige Fragen entgegen. Bedeutet diese Proportionalität Gleichheit, oder ist ein Teil der Kompressionsenergie als potentielle Energie aufgespeichert, die nicht in Form von Wärme auftritt? Ferner, wenn Gleichheit besteht, ist dieselbe immer exakt, oder wird sie durch untergeordnete sekundäre Wirkungen modifiziert?

Diese Fragen können gegenwärtig nicht beantwortet werden. Die in irgend einem Falle geleistete Gesamtarbeit kann nicht ohne Kenntnis der Kompressibilität der Stoffe für das ganze Gebiet der vorkommenden Volume berechnet werden, wie bereits früher hervorgehoben wurde. Unglücklicherweise sind keine angemessenen Daten vorhanden, welche die Bedingungen des Problems erfüllen. In nicht allzulanger Zeit hoffe ich, solches Zahlenmaterial bieten zu können, und auf beide Fragen Antwort zu geben. Vorläufig wird folgende Annäherung mitgeteilt, die, wenn auch ungenügend, so doch besser als gar keine ist.

[1]) Annähernd korrigiert für Verdampfungs- und Ausdehnungswärme.

[2]) Siehe Richards, Proc. Americ. Acad. 31, 163 (1895); ebenfalls Ostwald, Diese Zeitschr. 3, 143 (1889).



Durch das Studium vieler verwandter Daten war es mir möglich, eine angenäherte Auswertung der Kompressibilitäten des Natriums und Chlors zu erhalten. Lässt man diese Mutmassungen gelten, und nimmt man an, dass die Kompressibilitäten mit abnehmendem Volum gemäss dem gewöhnlichen Annäherungsgesetz abnehmen, so kommt man zu dem Schluss, dass die der Verbindungswärme von Natrium und Chlor äquivalente Arbeitsmenge einer Volumänderung des Systems entsprechen würde, die nicht sehr verschieden von der beobachteten wäre. Das Ergebnis wird durch die Thatsache verwickelt, dass selbst bei den Elementen, aber namentlich bei den Verbindungen verschiedene Grade der Kompressibilität übereinander gelagert sein mögen. Dies kann folgendermassen hypothetisch erklärt werden: Besteht das Molekül aus zwei Atomen, so sollte der stark komprimierte Teil eines jeden Atoms an dem Punkte der chemischen Bindung eine viel geringere Kompressibilität haben, als der wenig komprimierte übrige Teil des Moleküls. Ist das Molekül polymerisiert, so werden wahrscheinlich noch andere Grade der Kompressibilität in den verschiedenen Teilen vorhanden sein. Der einzige Zweck einer so unsicheren Berechnung ist der, dass man zeigt, dass die Bildungswärmen von derselben Grössenordnung sind wie die bei der Kompression geleistete Arbeit. Die Zahlen brauchen nicht mitgeteilt zu werden, bis sie genauer bekannt sind.

Trotz der unvermeidlichen Schwierigkeiten, die sich einer Interpretation bieten — Schwierigkeiten, welche dem Problem selbst innezuwohnen scheinen —, liegt die Vermutung nahe, dass die Hauptursache der Wärme chemischer Verbindung die bei der Kompression des Stoffes geleistete Arbeit ist. Da bekanntlich die Reaktionswärme nur angenähert der freien Energie der Reaktion entspricht, während die Kompression wirklich den ins Spiel kommenden Affinitäten entspricht, würde man schwerlich erwarten, dass die Beziehung genau ist. Bei der Verallgemeinerung handelt es sich um Thatsachen, sie schliesst nicht notwendigerweise irgend eine Atomhypothese ein und kann nur insofern als unsicher betrachtet werden, als die bisher zur Verfügung stehenden Daten unsicher sind. Ich beabsichtige, Versuche anzustellen, die das Gesetz auf einen festeren Grund fundieren werden.

Eine plausible Interpretation.

Es ist nun eine interessante Frage, wenn möglich, den Mechanismus, durch welchen diese Arbeit in Wärme verwandelt wird, zu bestimmen. Man wird sofort an die Kompression eines Gases erinnert, wo die Kom-

pressionsarbeit quantitav wieder als Wärmeenergie erscheint. Aber die hier in Frage kommende Kompression unterscheidet sich in den Einzelheiten von der anderen, da im vorliegenden Fall die Attraktion der beiden Substanzen zu einander die Ursache ihrer gegenseitigen Kompression zu sein scheint. Und diese gegenseitige Kompression findet statt nicht von aussen, sondern durch die ganze Substanzmenge hindurch.

Ebenso sollte jede andere Bethätigung der Anziehung oder Affinität, z. B. die Kohäsion oder Adhäsion, eine komprimierende Wirkung ausüben und folglich Wärme entwickeln. Die oberflächliche und begrenzte Natur dieser Erscheinungen würde jedoch gewöhnlich eine bemerkbare Temperatursteigerung verhindern. In einigen Fällen, z. B. bei der Adsorption von Flüssigkeiten und Gasen durch poröse, eine grosse Oberfläche darbietende Körper, hat man in der That einen Wärmeeffekt beobachtet. Also ist der wesentliche Unterschied zwischen dem Krystallwasser und dem adsorbierten Wasser, dass ersteres die ganze Masse durchdringt, während letzteres nur oberflächlich haftet.

Es ist ferner klar, dass dieselben Überlegungen für die Erstarrung und die Änderung der allotropen Formen gelten. Z. B. haben flüssiger, gelber und roter Phosphor bei 44° die Atomvolume 17·66, 17·1 und ungefähr 14·1. Die erste kleine Kontraktion ist von einer Wärmeentwickelung von 0·65 Kilojoules, die zweite grössere von einer Wärmeabgabe von 114 Kilojoules begleitet. In denjenigen Fällen, in welchen ein Übergang aus einer stärker komprimierten in eine stabilere, weniger zusammendrückbare und daher eine grössere Kompressionsarbeit benötigende Verbindung erfolgt, geht die Erstarrung mit einer Volumvermehrung vor sich, wie z. B. beim Wasser.

Diejenigen, welche die Atomhypothese meiden und die Substanz nur „in Masse“ betrachten, werden sich ohne den Versuch einer weiteren Interpretation begnügen. Aber diejenigen, welche glauben, dass die Hypothese ein brauchbares Gerät ist, das bei Seite geworfen wird, wenn eine neuere Erfindung ein besseres ersonnen hat, werden geneigt sein, weiter zu gehen.

Betrachtet man den Fall im Sinne der Hypothese, so gestaltet er sich folgendermassen: wenn zwei verschiedene Atome, die eine gegenseitige Affinität besitzen, sich einander nähern, so werden sie näher aneinander herangezogen, als dies bei ihren respektiven Gefährten der Fall sein kann, und geben bei diesem Vorgang Wärme ab. Die „Repulsion“, von welcher man oft annimmt, dass sie ein Atom umgiebt und dasselbe verhindert, irgend ein anderes zu berühren, scheint teil-

weise durch die potentielle Energie der Affinität überwunden zu werden. Aber welches ist die Natur dieser „Repulsion"? Gewöhnlich nimmt man an, dass sie von den häufigen Stössen eines harten Atoms in dem Mittelpunkt des Raumes herrührt. Es ist aber kein Beweismaterial beigebracht worden für das Vorhandensein eines freien Raumes. In der That scheint es undenkbar, dass feste Körper ihre Struktur beibehalten würden oder fähig sein würden, Gase und Flüssigkeiten festzuhalten, wenn sie so lose aufgebaut wären. Ein Sandhaufen würde im Vergleich zu solchem Gebilde stabil sein.

Die gegenwärtige Untersuchung weist auf eine sehr verschiedene Interpretation der Thatsachen hin. Der von einem festen Körper eingenommene Raum scheint sowohl eine chemische, als auch eine physikalische Bedeutung zu haben. Diese chemische Bedeutung scheint in der That eine ebenso wichtige Eigenschaft des Stoffs zu sein wie irgend eine andere Eigenschaft. Da die Bedeutung des Gesamtvolums eine chemische ist, muss auch der „freie Raum" um jedes einzelne Atom sowohl eine chemische, als physikalische Bedeutung haben. Mit anderen Worten, wir haben kein Recht anzunehmen, dass der Raum „frei ist", oder dass sich im Zentrum ein hartes Teilchen befindet. Die Hülle ist ein ebenso wesentliches Attribut des Atoms wie das Zentrum. Wie sollen wir jedoch von der Wärmeschwingung Rechnung geben, wenn wir annehmen, dass das Atom den ganzen Raum ausfüllt? Die Frage ist wichtig, aber ehe wir darauf antworten, müssen wir erst einige Konsequenzen betrachten, die sich aus dieser Form der Kompression ergeben.

Denken wir uns zwei elastische Kugeln, z. B. zwei sehr dünnwandige, mit Gas gefüllte Kautschukbälle. Wir nehmen ferner an, dieselben seien durch eine starke, sich durch sämtliche Körper hindurch erstreckende Attraktion aneinander gezogen. Kommen sie nun in Berührung, so wird jeder den anderen zusammendrücken und während dieses Vorgangs Wärme abgeben. Sie werden aneinander gebunden und verzerrt bleiben, bis eine andere Kraft sie trennt. Ist die Hülle eines Atoms elastisch und zusammendrückbar, so ist es nur statthaft, anzunehmen, dass es das Innere ebenfalls ist. In dem Fall wird die ganze Masse eines jeden der beiden sich verbindenden Atome eine Verzerrung durch die gegenseitige Attraktion eines jeden Teils ihrer Massen erleiden; und die Konzentration derjenigen Bestandteile eines jeden Atoms, welche die Affinität verursachen, wird also in der Hälfte, die dem anderen Atom am nächsten liegt, vermehrt. Durch die Annahme, dass die Affinität von innen kommt, haben wir hier

wesentlich andere Verhältnisse wie bei den mit Gas angefüllten Kugeln, in welchen das Gas überall ganz gleichmässig verteilt ist. Es folgt daraus, dass die entgegengesetzte Hälfte, die nicht in Verbindung getreten ist, etwas von ihren anziehenden Bestandteilen verlieren wird und dann eine geringere Tendenz, sich mit den neuen Stoffen zu verbinden, haben wird, als sie vor ihrer Vereinigung mit dem ersten Atom hatte. Dieser plausible Schluss stimmt mit den wohlbekannten Thatsachen des „falschen Gleichgewichts“ und dem status nascendi überein. In der That dürfte man hierin einen Grund für die Haltbarkeit wenig stabiler Verbindungen erblicken.

Durch obige hypothetische Überlegungen kommt man zu dem Schluss, dass die ganze Masse des Atoms elastisch sein könnte. In diesem Falle könnten die Wärmeschwingungen einfach in abwechselnder Verdichtung und Verdünnung des Mediums innerhalb der Hülle bestehen, die durch das Moment des Stosses veranlasst worden wären. Diese Bewegung würde ununterbrochen fortdauern, wenn die Schwingungen auf andere Stoffe von geringerer Schwingung nicht übertragen würde. Eine solche innere Verdichtung und Verdünnung könnte sehr wohl bestrebt sein, das Atom auszudehnen, wenn irgend ein Teil des Atoms an ein anderes Atom gebunden wäre.

Es ist also klar, dass es gar keine Schwierigkeit bildet, sich innere Schwingungen in einem Atom vorzustellen, welches von anderen Atomen dicht umgeben ist, oder den Mechanismus der thermischen Ausdehnung von festen Stoffen und Flüssigkeiten auf dieser Grundlage zu erklären. Der wichtigste Grund, ein kleines, hartes Partikelchen mit einem dasselbe umgebenden grossen freien Raume anzunehmen, ist also beseitigt.

Es können noch zwei andere Gründe für die Beibehaltung der alten Anschauung des Atoms beigebracht werden, erstens die Kontinuität der flüssigen und gasförmigen Phase, zweitens die Porosität der festen Stoffe.

In Beziehung auf den ersten Punkt mag darauf hingewiesen werden, dass die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustands nur bei dem kritischen Drucke vorhanden ist. Unterhalb dieses Punktes sind sie thatsächlich diskontinuierlich und sehr verschieden. Vielleicht ist der kritische Druck einfach der Punkt, wo die Gasmoleküle bei der kritischen Temperatur bis zur gegenseitigen Berührung zusammengedrückt sind. Die Kompressibilitäten stark komprimierter Gase sind in der That von derselben Grössenordnung wie die der Flüssigkeiten.

Die Porosität kommt gewöhnlich zur Geltung nur unter sehr grossen

Drucken, die genügen könnten, um die Atome in einen kleineren Raum zusammen zu drücken, und auf diese Weise Öffnungen zu bilden, die vorher nicht vorhanden waren.

Aus diesen Überlegungen scheint mir hervorzugehen, dass die neue kinetische Auffassung des festen und flüssigen Zustands keine Nachteile hat, die sich nicht auch in der alten finden, während sie viele Vorteile vor der früheren Theorie hat.

Aber es ist nicht unsere Absicht, in der vorliegenden Abhandlung in das Detail einer so weittragenden Frage einzugehen.

Ich hoffe, dass es mir in den nächsten Jahren möglich sein wird, die möglichen Konsequenzen der Bedeutung der Änderung der Atomvolume zu untersuchen und darüber zu berichten.

In der vorhergehenden und der jetzigen Abhandlung wurde für folgende Erscheinungen eine neue und plausible Interpretation als möglich vorgeschlagen, falls man annimmt, dass die Atome ihr Volum innerhalb weiter Grenzen ändern können, nämlich: — die Wärme chemischer Reaktion, Adsorption, Adhäsion und Kohäsion; gewöhnlicher Lösung, elektrolytischer Dissociation, der Durchgang der Elektrizität durch feste Körper, Flüssigkeiten und Gase; das Wesen der Kathodenstrahlen (und wahrscheinlich auch der X- und Radiumstrahlen); die Gesetze von Faraday und Dulong und Petit; falsche und wahre Gleichgewichte; Wärmekapazität und thermische Ausdehnung; Valenz; Stereochemie und Krystallform und die kritischen Erscheinungen.

Spätere Abhandlungen werden sich mit womöglich quantitativen Ausarbeitungen dieser und vieler anderer Anwendungen befassen. Und falls nicht bei weiterem Studium bisher verborgene Widersprüche zum Vorschein kommen, erwarte ich, dass es mir möglich sein wird, folgendes nachzuweisen:

1. Dass die Auffassung nicht mit den beiden Energiegesetzen im Widerspruch steht.

2. Dass sie nicht mit den quantitativen Schlüssen der Atomhypothese, noch mit der kinetischen Theorie der Gase in Konflikt gerät, wenn man annimmt, dass die Wärme durch die Wirkung der mechanischen Energie auf die Trägheit der Atome zustandekommt.

3. Dass es mit ihrer Hilfe möglich sein wird, die wirklichen Abweichungen der Gase von den Gasgesetzen besser zu interpretieren, als durch irgend eine andere Theorie. Man wird dabei den wesentlichen Inhalt der van der Waalsschen Gleichung beibehalten und diese Gleichung nur in Beziehung auf die Veränderlichkeit von a und b modifizieren.



4. Dass sie im Einklang steht mit der Verschiedenheit der spezifischen Wärmen der Stoffe im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand.

5. Dass mit Hilfe dieser Theorie solche physikalische Eigenschaften wie Zähigkeit, Dehnbarkeit, Hämmerbarkeit und Ausdehnungskoëffizient zum erstenmal eine nicht mit Widersprüchen behaftete Zusammenfassung erfahren.

6. Dass es möglich sein wird, aus derselben eine Definition der wesentlichen Einflüsse, die bei einem chemischen Vorgang und beim Gleichgewicht eine Rolle spielen, zu gewinnen.

7. Dass die variable Kompressibilität der Atome eine plausible Erklärung für viele Erscheinungen der Valenz ergiebt, einschliesslich der schwachen Affinitäten, die das Krystallwasser und andere sogenannte Molekularverbindungen binden.

8. Dass sie alle tridimensionalen Beziehungen des Stoffs, z. B. die Stereochemie und die Krystallform wenigstens ebenso gut erklärt, wie irgend eine andere Theorie.

9. Dass mit dem Vorbehalt, dass die Elektrizität eine rhythmische Bethätigung der Energie ist, — die bestrebt ist, sich selbst abzustossen, und folglich auf der Oberfläche des Körpers, der für sie empfänglich ist, zu bleiben, und daher ein freies Atom auszudehnen — viele der elektrischen und magnetischen Erscheinungen der Materie verständlicher werden.

10. Dass das schnellere Eintreten des chemischen Gleichgewichts im Licht und die Eigenschaft der Stoffe, Lichtenergie aufzuspeichern und auszusenden, auf ähnliche Weise interpretiert werden kann.

11. Dass eine sorgfältige Überlegung aller dieser und anderer Thatsachen zu einer einigermassen neuen Auffassung der Beziehung sowohl zwischen Gravitation und chemischer Affinität, als auch zwischen der Materie und dem Lichtäther führt. Diese Anschauungsweise involviert nur den Gegensatz von zusammenziehenden und ausdehnenden Kräften und ruht daher vollständig auf energetischer Grundlage.

12. Dass es möglich sein wird, durch diese Vorstellung neues Licht auf das periodische System und auf die Genesis und die Permanenz der Elemente zu werfen.

13. Dass sie sogar auf solche astrophysikalische Probleme, wie z. B. die Ursache der Sonnenwärme, wird angewandt werden können.

Dies ist ein grosses Programm. Zum Teil liegt die Ausführung desselben schon im Manuskript vor, ein noch grösserer Teil harrt noch der genauen experimentellen Bearbeitung. Dies Programm wird hier nur mitgeteilt, um auf die weite Möglichkeit der konsequenten Ein-



führung des Begriffs der Atomkompressibilität in die Chemie und Molekularphysik hinzuweisen.

Die vorliegende Arbeit ist nur ein Schritt in der angedeuteten Richtung. Er ist trotzdem ein wichtiger Schritt, denn er fügt dem früher mitgeteilten qualitativen Beweismaterial über die Bedeutung der Änderung des Atomvolums angenähert quantitative Belege hinzu[1]).

III. Zusammenfassung.

Der Inhalt dieser Abhandlung lässt sich in zwei Teile fassen. In dem ersten Teile wird eine approximative Verallgemeinerung gegeben, die nur auf Thatsachen fusst. Dieser Teil der Arbeit kann nur durch

---

[1]) Während des Satzes dieser Abhandlung bin ich freundlichst darauf aufmerksam gemacht worden, dass Müller-Erzbach im Jahre 1881 auf den in einigen Fällen bestehenden Parallelismus zwischen Kontraktion und Reaktionswärme hinwies (Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 217. 2043; Wied. Ann. **13**, 522). Diese Thatsache war mir vollkommen unbekannt, als ich dies schrieb. Der Grund dafür, dass diese Erkenntnis nicht mehr Einfluss auf die Chemie erlangt hat, ist zweifellos der, dass Müller-Erzbach die Aufmerksamkeit nicht auf den Einfluss der verschiedenen Kompressibilität der einzelnen Elemente lenkte, und dass er keine Schlüsse aus seiner Beobachtung hinsichtlich der zur Kompression benötigten Arbeit zog. Wenn die Kompressibilität nicht in Betracht gezogen wird, sind die Ausnahmen von der Regel zu häufig, um eine befriedigende Verallgemeinerung zu gestatten. Wegen Beispielen der ausdrücklichen oder impliziten Verkennung der Bedeutung von veränderlichem Atomvolum siehe Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie 1899, 187; ferner Békétoff, Chem. Centralblatt 1897, II, 229.

Die Tabelle über die Molekularvolume der Chloride (**40**, 179) enthält einige irrtümlich nicht korrigierte Werte und ist daher durch die folgende zu ersetzen.

Stoff	Gewicht des mit 35·5 g verbundenen Metalls	Dichte des Metalls	Dichte der Chloride	Volum des gegebenen Gewichts des Metalls	Volum des entsprech. Gewichts des Chlorids	Überschuss des Volums des Chlorids über das Metall
Ag	107·93	10·56	5·5	10·3	26·0	+ 15·7
½ *Hg*	100	13·6	5·42	7·3	25·0	17·7
Hg	200	13·6	7·10	14·7	33·2	18·5
½ *Cu*	31·8	8·95	3·05	3·6	22·1	+ 18·5
½ *Co*	28·5	9·00	2·94	3·3	22·0	18·7
½ *Cd*	56·2	8·67	3·9 (?)	6·5	23·5	17·0
½ *Zn*	32·7	6·9	2·75	4·7	24·8	+ 20·1
Mg	12·2	1·74	2·177	7·0	22·0	+ 15·0
Na	23·05	0·973	2·15	23·7	27·2	+ 4·2
K	39·14	0·875	1·995	45·7	37·3	— 8·4
Rb	85·44	1·52	2·21	56·1	55·0	— 1·0

In der Tabelle über die Molekularvolume der Hydroxyde (**40**, 179) letzte Kolumne, muss der entsprechende Wert für ½ *Cd* 8·8 heissen statt 8·78.



den Nachweis, dass die Thatsachen, auf denen er ruht, falsch sind, widerlegt werden. In dem zweiten Teile wird eine plausible hypothetische Interpretation des Thatsachenmaterials mitgeteilt. Dieser Teil der Abhandlung untersteht dem Schicksal aller Hypothesen, nämlich in Vergessenheit zu geraten, falls er nicht zur Entdeckung neuer Wahrheiten beiträgt.

Die Hauptpunkte, die wir berührt haben, lassen sich folgendermassen kurz zusammenfassen:

I. a. Es wurde gezeigt, dass die bei einer chemischen Verbindung eintretende Kontraktion angenähert proportional der entwickelten Wärme ist.

b. Korrigiert man die Resultate, indem man bekannte Unterschiede der Kompressibilität in Rechnung zieht, so wird die Annäherung eine bessere.

c. Eine angenäherte Berechnung der Arbeit, welche wahrscheinlich zur Kompression je eines g-Atoms Natrium und Chlor in den von einem g-Molekül Natriumchlorid eingenommenen Raum nötig wäre, ergiebt eine Arbeit von derselben Grössenordnung wie die thatsächlich gebildete Wärme.

d. Aus diesen Thatsachen und Berechnungen wird der Schluss gezogen, dass die Wärmetönung chemischer Reaktionen hauptsächlich von der Energie, welche zu der während der Reaktion eintretenden Kontraktion nötig ist, herrührt.

e. Es wird auf mögliche Korrektionen und mögliche Fehler hingewiesen.

f. Eine Erklärung auf ein und derselben Grundlage wird für den Mechanismus der Wärmetönung der Adsorption, Adhäsion und Änderung der allotropen Form gegeben.

II. a. Obgleich das Beweismaterial nicht entscheidend ist, ergiebt sich daraus doch eine grosse Wahrscheinlichkeit für die Hypothese der kompressiblen Atome. Es wurde auf den möglichen, sehr weitgehenden Einfluss dieser einfachen und plausiblen Hypothese auf die chemischen Theorien hingewiesen.

b. Eine Liste der besonders in die Augen springenden Seiten dieser Frage wurde mitgeteilt, die den Gegenstand sofort anzustellender experimenteller und theoretischer Untersuchung im hiesigen Laboratorium bilden werden.

Cambridge. Mass., U. S. A. January, 1902.
Chemical Laboratory of Haward College.



Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung.

Von

V. Rothmund und **N. T. M. Wilsmore.**

(Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Universität Göttingen.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die interessante Erscheinung, dass auch in verdünnten Lösungen ein chemisch indifferenter Zusatz die Löslichkeit eines Stoffes ändert, ist namentlich in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten untersucht worden; sie ist gerade aus dem Grunde von Interesse und vermutlich für die Weiterentwickelung der Lösungstheorie nicht ohne Bedeutung, weil sie mit dem bei idealen Lösungen zu erwartenden Verhalten nicht im Einklang steht. Alle auf diesem Gebiet vorliegenden experimentellen Arbeiten betreffen die Erscheinung des „Aussalzens", d. h. die Abnahme, welche die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten durch den Zusatz eines Salzes erfährt[1]). Hierüber allein ist Näheres bekannt, aber es ist dies, wie wir sehen werden, durchaus nicht der einzige Fall, in dem eine derartige Anomalie der Löslichkeit auftritt.

Eine theoretische Überlegung hat uns auf den Gedanken gebracht, einer analogen Löslichkeitsbeeinflussung auch im umgekehrten Fall nachzugehen und zu prüfen, ob nicht auch die Löslichkeit eines Salzes durch Gegenwart eines Nichtelektrolyten geändert wird. In der That konnten wir einen derartigen Effekt in allen untersuchten Fällen nachweisen. Über die Grundzüge der Theorie und einige Versuche ist bereits an anderer Stelle kurz berichtet[2]), doch möchten wir hier auch die theoretischen Überlegungen etwas genauer ausführen als dort möglich war.

Theorie.

Wir denken uns folgenden isothermen Kreisprozess ausgeführt, bei dem jede Auflösung und Änderung der Konzentration durch An-

[1]) Vergl. Setschenow, Diese Zeitschr. **4**, 117 (1889). — Ann. Chim. Phys. (6) **25**, 226 (1892). — Steiner, Wied. Ann. **52**, 275 (1894). — Gordon, Diese Zeitschr. **18**, 1 (1895). — Roth, ebenda **24**, 114 (1897). — Euler, ebenda **31**, 360 (1899). — Rothmund, ebenda **33**, 401 (1900). — Braun, ebenda **33**, 721 (1900).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 675 (1901).

wendung einer halbdurchlässigen Membran auf umkehrbarem Wege ausgeführt werden soll. Es sei gegeben eine gesättigte Lösung einer Substanz und eine zweite Substanz in reinem Zustand. Letztere soll die Eigenschaft haben, dass durch ihren Zusatz die Löslichkeit der ersten beeinflusst wird, wie es z. B. der Fall ist, wenn die erste Substanz ein Nichtelektrolyt, die zweite ein Neutralsalz ist. Doch wollen wir unsere Betrachtungen ganz allgemein halten und nur voraussetzen, dass die Lösungen verdünnt, also die Substanzen schwer löslich sind. Wir wollen nun die Lösung um so viel verdünnen, als die Löslichkeitserniedrigung beträgt, welche durch den Zusatz des zweiten Stoffes bis zur Sättigung hervorgerufen wird; dabei gewinnen wir eine gewisse positive, in bekannter Weise berechenbare Arbeit. Lösen wir nun den zweiten Stoff in der Lösung auf, so gelangen wir zu einer in Bezug auf beide Stoffe gesättigten Lösung. Wir pressen nun den ersten und dann den zweiten Stoff umkehrbar heraus und lösen dann den ersten auf gleiche Weise in dem übrig bleibenden reinen Lösungsmittel auf. Damit sind wir zum Anfangszustand zurückgelangt. Machen wir nun hier die bei der Theorie der verdünnten Lösungen üblichen Annahmen, so kommen wir auf einen Widerspruch. Denn die beim Auflösen des einen wie des anderen Stoffes gewonnenen Arbeiten sind nach dem Boyleschen Gesetz gleich den beim Auskrystallisieren aufgewendeten, und somit bliebe bei dem ganzen Prozess eine positive Arbeit übrig. Es muss also eine der gemachten Voraussetzungen unzutreffend sein. Man könnte zunächst das Boylesche Gesetz als nicht gültig annehmen, doch ist das nicht sehr wahrscheinlich.

Es war bei dem angeführten Kreisprozess noch eine Annahme gemacht worden, deren Zulässigkeit nicht bewiesen ist. Wir hatten angenommen, dass die Lösung des zweiten Stoffes gesättigt bleibt, auch wenn wir den ersten daraus entfernen. Lassen wir diese Annahme fallen, so verschwindet der Widerspruch. Wir müssen uns dann denken, dass wir, um den zweiten Stoff von der Konzentration, welche seiner Sättigung in einer den ersten Stoff enthaltenden Lösung entspricht, auf die Sättigungskonzentration im reinen Lösungsmittel zu bringen, eine Arbeit aufwenden müssen, die der beim ersten Teil des Prozesses gewonnenen Verdünnungsarbeit gleich ist. Wir werden also zu dem Schluss geführt, dass wenn die Löslichkeit eines Stoffes A durch Zusatz von B vermindert wird, dann auch umgekehrt die Löslichkeit von B durch den Zusatz von A vermindert werden muss.

Daraus folgt, dass jedes Salz, dessen Gegenwart die Löslichkeit eines

Nichtelektrolyten in Wasser herabsetzt, auch seinerseits in der Lösung des betreffenden Nichtelektrolyten schwerer löslich wird, und dass beide Effekte von gleicher Grössenordnung sind. Bei diesen Betrachtungen ist selbstverständlich vorauszusetzen, dass keine chemische Einwirkung (z. B. Komplexbildung und dergl.) zwischen den zwei Stoffen stattfindet.

Beobachtungen, aus denen man eine Bestätigung dieses Satzes ableiten könnte, liegen, abgesehen von einigen wenig ausgedehnten und wenig zuverlässigen Versuchsreihen, nicht vor. Unsere Versuche, die zum Nachweis dieser Erscheinung ausgeführt wurden, haben mit wenigen unten näher besprochenen Ausnahmen das nach der Theorie zu erwartende Ergebnis gehabt. So fanden wir z. B., um einige von den Versuchsdaten, die unten im Zusammenhang mitgeteilt werden, vorauszunehmen, dass die Löslichkeit von Kaliumsulfat durch Zusatz von Phenol in der Konzentration von 0·5 Mol im Liter um 20 %, diejenige von Baryumnitrat um 14 % vermindert wird; sehr viel geringer ist der Einfluss der Essigsäure. Immer finden wir, dass die Reihenfolge der einzelnen Salze in Bezug auf die Stärke dieser Erscheinung die gleiche ist wie die Reihenfolge, welche sie hinsichtlich der Stärke der aussalzenden Wirkung bilden.

Es tritt also hierin die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung deutlich hervor. Somit ist auch die Auflösung eines Salzes ein verwickelteres Phänomen, als man bisher annahm.

Die mathematische Beziehung zwischen den beiden Löslichkeitsänderungen, welche sich nach der Theorie voraussehen lässt, kann man mittels des oben angeführten Kreisprozesses ableiten, wenn man die Werte für die gewonnenen Arbeiten berechnet. Es seien gegeben zwei Stoffe, deren Löslichkeit ausgedrückt in Molen im Liter in dem reinen Lösungsmittel L_1, bezw. L_2 sei. Diese Löslichkeiten sollen durch die Gegenwart des anderen Stoffes geändert werden, so dass sie in einer Lösung, die an beiden Stoffen gesättigt ist, die Werte l_1 und l_2 annehmen. Wir setzen ferner voraus, dass für beide Stoffe das Boylesche Gesetz gilt. Es steht dies durchaus nicht im Widerspruch zu der vorausgehenden Annahme. Die Sättigungskonzentration irgend einer Substanz ist ja vom Lösungsmittel in hohem Grade abhängig, während der Zusammenhang zwischen Konzentration und Partialdruck, gleiches Molekulargewicht und genügende Verdünnung vorausgesetzt, für die verschiedensten Lösungsmittel der gleiche bleibt. Wenn wir nun zu dem reinen Lösungsmittel einen Zusatz machen, so kann seine Eigenschaft als Lösungsmittel, die ja eine spezifische von Substanz zu Substanz variabele ist, dadurch beeinflusst werden, ohne dass sich an dem all-

gemeinen von der Natur des Lösungsmittels unabhängigen Boyleschen Gesetz etwas ändert, wie das auch in einigen Fällen experimentell nachgewiesen ist[1]). Natürlich müssen aber die Lösungen hinreichend verdünnt sein. Wir werden also nur schwer lösliche Substanzen betrachten dürfen und müssen auf um so grössere Abweichungen gefasst sein, je grösser die Löslichkeit ist.

Unter diesen Voraussetzungen führen wir dann den Kreisprozess auf isothermem und umkehrbarem Wege durch.

1. Wir gehen aus von einem Liter gesättigter Lösung des ersten Stoffes, welcher L_1 Mole davon enthalten soll. Wir verdünnen diese Lösung so weit, dass sie gesättigt bleibt, wenn wir den zweiten Stoff bis zur Sättigung darin auflösen. Dabei gewinnen wir die Arbeit:

$$L_1 RT \ln \frac{L_1}{l_1}.$$

2. Wir lösen den zweiten Stoff bis zur Sättigung in der Lösung auf. Die Substanzmenge, die wir dazu nötig haben, ist nicht l_2 Mole, sondern mehr, da die Menge des Lösungsmittels nicht mehr ein Liter, sondern $\frac{L_1}{l_1}$ Liter ist; demnach müssen wir $l_2 \frac{L_1}{l_1}$ Mole der zweiten Substanz auflösen, um eine gesättigte Lösung zu erhalten. Dabei gewinnen wir die Arbeit:

$$l_2 \frac{L_1}{l_1} RT.$$

3. Wir lassen den ersten Stoff auskrystallisieren, wozu wir die Arbeit:

$$-L_1 RT$$

aufwenden müssen.

4. Wir konzentrieren die übrig bleibende reine Lösung des zweiten Stoffes, bis sie gesättigt ist, wobei die Arbeit:

$$-\frac{l_2 L_1}{l_1} RT \ln \frac{L_2}{l_2}$$

verbraucht wird.

5. Der zweite Stoff soll auskrystallisieren unter Aufwand von Arbeit im Betrag von:

$$-\frac{l_2 L_1}{l_1} RT, \quad \text{und}$$

6. der erste Stoff soll wieder bis zur Sättigung aufgelöst werden, wobei die Arbeit $L_1 RT$ gewonnen wird.

Bilden wir die Gasamtsumme der bei dem Prozess gewonnenen Arbeiten, welche gleich 0 sein muss, so fallen die beim zweiten und

[1]) Nernst und Roloff, Diese Zeitschr. **11**, 1 (1893).

fünften und die beim dritten und sechsten Teil des Prozesses geleisteten Arbeiten heraus, und wir finden:

$$L_1 RT \ln \frac{L_1}{l_1} - l_2 \frac{L_1}{l_1} RT \ln \frac{L_2}{l_2} = 0,$$

oder:

$$l_1 \ln \frac{L_1}{l_1} = l_2 \ln \frac{L_2}{l_2}. \tag{1}$$

Wenn l_1 von L_1 und l_2 von L_2 wenig verschieden ist, so geht die Gleichung über in:

$$L_1 - l_1 = L_2 - l_2.$$

Eine andere Ableitung der gleichen Formel ergiebt sich, wie Nernst[1]) gezeigt hat, durch Einführung gewisser Koëffizienten α_1, α_2 und α_{12}, welche den Abweichungen vom Verhalten idealer Lösungen Rechnung tragen. Für die Löslichkeitsbeeinflussung findet Nernst die allgemeine Formel:

$$\left.\begin{aligned} \ln \frac{L_1}{l_1} &= \alpha_1 l_1 + \alpha_{12} l_2 - \alpha_1 L_1, \\ \ln \frac{L_2}{l_2} &= \alpha_2 l_2 + \alpha_{12} l_1 - \alpha_2 L_2. \end{aligned}\right\}. \tag{2}$$

Darin bedeuten α_1, bezw. α_2 die Koëffizienten, welche von der Wechselwirkung gleichartiger Molekelgattungen herrühren; sie geben also die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz an. Der Koëffizient α_{12} dagegen bezieht sich auf die gegenseitige Einwirkung verschiedener Molekelgattungen, also auf die Abweichungen vom Daltonschen Gesetz. Setzen wir:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 0,$$

nehmen also wie bei der ersten Ableitung das Boylesche Gesetz als gültig an, so vereinfachen sich beide Gleichungen, und wir kommen zu demselben Resultat wie vorhin; es wird:

$$\alpha_{12} = \frac{1}{l_2} \ln \frac{L_1}{l_1} = \frac{1}{l_1} \ln \frac{L_2}{l_2}.$$

Die Prüfung dieser Beziehung lässt sich durch Löslichkeitsbestimmungen ausführen. Einen freieren Spielraum in Bezug auf die Auswahl der Substanz lässt ein anderes Verfahren zu, auf das uns Herr Professor Nernst freundlichst aufmerksam machte, nämlich die Untersuchung der Änderung, welche der Teilungskoëffizient des einen Stoffes gegenüber einem indifferenten Lösungsmittel durch einen Zusatz erfährt. Es ist klar, dass ein die Lösung vermindernder Zusatz auf den Teilungskoëffizienten in dem Sinne wirkt, dass eine geringere Menge im Wasser bleibt.

[1]) Diese Zeitschr. 38, 487 (1901).

Für diesen Fall ergiebt die Theorie die gleiche Formel wie für die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung. Wir können ja den obigen Kreisprozess auch durchführen, indem wir die eine Substanz, statt sie auskrystallisieren zu lassen, in ein indifferentes Lösungsmittel hineinpressen. Bezeichnen wir mit C_1 die Konzentration einer reinen wässerigen Lösung des einen Stoffes, mit c_1 die Konzentration einer auch den zweiten Stoff enthaltenden Lösung, welche beide mit einer Lösung im zweiten Lösungsmittel von konstant bleibender Konzentration im Gleichgewicht stehen, so finden wir:

$$c_1 \ln \frac{C_1}{c_1} = l_2 \ln \frac{L_2}{l_2}. \qquad (3)$$

Ist K, bezw. k der Teilungskoëffizient, so können wir dafür auch schreiben:

$$c_1 \ln \frac{K}{k} = l_2 \ln \frac{L_2}{l_2}.$$

Wenn das Molekulargewicht im zweiten Lösungsmittel sich infolge einer teilweisen Polymerisation mit der Konzentration ändert, so werden die Verhältnisse etwas komplizierter, da dann auch der Teilungskoëffizient nicht mehr konstant ist. Man muss zur Berechnung der Versuche zunächst eine Reihe von Verteilungen zwischen reinem Wasser und dem zweiten Lösungsmittel bei verschiedenen Konzentrationen ausführen und immer die Werte des Teilungsverhältnisses einsetzen, die der gleichen Konzentration im zweiten Lösungsmittel, nicht im Wasser entsprechen. Einfacher ist es aber wohl in diesem Fall, nur Gleichung (3) zu verwenden und die Werte C_1 durch Interpolation zu ermitteln.

Wir haben immer ein Salz mit einem Nichtelektrolyten kombiniert. Dafür waren zunächst experimentelle Gründe massgebend, ferner auch die bekannte Thatsache, dass Salze eine sehr starke Erniedrigung der Löslichkeit bewirken. Es war daher auch der reziproke Effekt in höherem Grade zu erwarten. Dem steht freilich der Nachteil gegenüber, dass die elektrolytische Dissociation eine Komplikation hineinbringt, und man deren Einfluss nur annähernd berechnen kann. Um die Verdünnungsarbeit für den Elektrolyten zu berechnen, müsste man streng genommen das Integral $\int p\,i\,dv$ kennen, wozu aber wegen der Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz die Anhaltspunkte fehlen. Ausserdem ist nicht sicher, ob und wie der Dissociationsgrad durch den Nichtelektrolyten beeinflusst wird. In erster Annäherung kann man bei den stark dissociierten Salzen der Alkalien und alkalischen Erden, die wir untersucht haben, innerhalb eines nicht zu grossen Konzentrationsintervalls i als konstant ansehen. Man erhält dann für Formel (1), wenn



wir die mit dem Index 1 versehenen Grössen auf den Elektrolyten beziehen:

$$i l_1 \ln \frac{L_1}{l_1} = l_2 \ln \frac{L_2}{l_2}. \quad (5)$$

Bedenklicher als dieser Fehler ist wohl die Unsicherheit, mit der i wegen des Fehlens von Gefrierpunktsbestimmungen in konzentrierten Lösungen bekannt ist. Schon aus diesem Grund kann man nur eine Annäherung erwarten.

Versuche.

Geeignete Substanzen für die Versuche zu finden, ist nicht ganz leicht. Am brauchbarsten erwies sich Phenol als Nichtelektrolyt, das mit verschiedenen Salzen, die aber nicht zu leicht löslich sein dürfen, kombiniert wurde. Weniger geeignet wegen ihres ungünstigen Teilungsverhältnisses ist die Essigsäure. Ganz unbrauchbar infolge von sekundären Störungen scheint die Borsäure zu sein.

Über die Anordnung zunächst der Löslichkeitsbestimmungen sei folgendes erwähnt. Die Lösungen und die feste Substanz wurden in einem Thermostaten in Flaschen geschüttelt, die an einer rotierenden Axe befestigt waren. Die Versuchsflaschen wurden gut gereinigt und dann einige Stunden mit Wasserdampf behandelt. Sie wurden mit Korken verschlossen und durch darübergestülpte Gummikappen gegen das Eindringen von Wasser aus dem Thermostaten geschützt. Sämtliche Messgefässe waren neu geaicht. Das Thermometer wurde mit einem Normalthermometer, dessen Nullpunkt geprüft wurde, verglichen. Die Versuchstemperatur war 25°.

Die Salze waren von Merck bezogen und wurden noch einmal umkrystallisiert. Das Phenol war das synthetische Präparat, es zeigte eine rein weisse Farbe und schmolz bei 41—42°. Die Essigsäurelösung wurde aus Eisessig von Kahlbaum hergestellt.

Die Lösungen wurden 15—18 Stunden geschüttelt. Alsdann wurde nach dem Vorschlag von Ostwald ein wenig Salz mit der betreffenden Lösung fein gerieben und dem übrigen zugegeben, worauf das Schütteln noch 1—2 Stunden fortgesetzt wurde. Jedoch trat hierbei gewöhnlich keine Änderung mehr ein. Es haben sogar Versuche mit Kaliumsulfat in Wasser und verdünntem Phenol ergeben, dass schon nach 4—5 Stunden die Lösungen fast vollständig gesättigt wurden.

Die Pipette zum Entnehmen von Proben wurde mit einem Wassermantel umgeben, in dem sich ein kleines Thermometer befand; vor dem Gebrauch wurde das Ganze bis auf etwas über 25° erwärmt. Diese Vorrichtung, die wir Herrn Sill verdanken, hat sich sehr gut bewährt. Es war manchmal nötig, die Lösungen zu filtrieren. Dies

geschah durch ein kleines, vor der Pipette angebrachtes Filter, welches aus einem verengten Glasrohr bestand, das zunächst Glaswolle und hinterher Watte enthielt. Durch Saugen mit der Wasserpumpe wurde das Filter gut gewaschen, um lose Glasteilchen zu entfernen.

Der Salzgehalt der Lösungen wurde meistens durch einfaches Eindampfen in Porzellantiegeln bestimmt. Das Kaliumsulfat wurde unter den üblichen Vorsichtsmassregeln zur Rotglut, das Baryumnitrat, Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat etwa 3 Stunden bei 140—150° erhitzt. Es wurde bei den drei letzteren Salzen gefunden, dass schon nach 2 Stunden bei 140° das Gewicht konstant wurde. Die Lösungen von Chloriden wurden mit Silber titriert.

Das Phenol wurde in bekannter Weise mit Brom titriert. Wenn man dafür sorgt, dass während der Reaktion kein Brom entweichen kann, so liefert diese Methode ganz zuverlässige Resultate; z. B. eine Lösung, welche nach sorgfältigem Auswägen des Phenols eine Konzentration von 0·3194-norm. haben sollte, wurde durch Titration 0·3183-norm. gefunden. Der Unterschied ist also nur 0·35 %, welcher sich übrigens durch die sehr hygroskopische Natur des Phenols leicht erklären lässt. Als Ausgangslösung für die Titration diente eine in Bezug auf freiwerdendes Brom $^1/_{10}$-norm. Bromidbromatlösung, welche durch Auswägen der entsprechenden Menge von Kaliumbromat mit Überschuss von Bromkalium hergestellt wurde. Ferner wurde diese gegen eine $^1/_{10}$-norm. Kaliumbijodatlösung kontrolliert. Es wurde zweckmässig gefunden, die Bromatlösung in nur geringem Überschuss dem Phenol in einer gut schliessbaren Stöpselflasche zuzugeben und dann, ehe man die Säure hinzufügt, gelinde zu erwärmen. Es entsteht hierdurch beim Abkühlen ein Unterdruck in der Flasche, wodurch verhindert wird, dass beim Öffnen Brom entweicht.

Die Essigsäure wurde mit Barytwasser und Phenolphtaleïn titriert; bei Titration der Borsäure wurde Mannit zugesetzt.

Bei den Verteilungsversuchen haben wir als zweites Lösungsmittel für die Versuche mit Essigsäure Chloroform benutzt. Im letzteren Fall ist der hohe Wert des Teilungsverhältnisses recht ungünstig, aber er ist immer noch niedriger als für Benzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol und Tetrachlorkohlenstoff, welche alle noch weniger Essigsäure aufnehmen als Chloroform.

In den meisten Fällen wurden beide Phasen titriert. Essigsäure in Chloroform lässt sich, wenn man die Lösung in einer Stöpselflasche mit Barytwasser schüttelt, direkt titrieren. Um den Phenolgehalt einer Benzollösung zu bestimmen, muss das Phenol durch Kalilauge in einem

Scheidetrichter ausgewaschen werden. Die Kalilauge wird dann auf ein bestimmtes Volum verdünnt, angesäuert und titriert. — Wir haben in einigen Versuchen ein anderes Verfahren angewendet, bei dem die Benzolphase nicht direkt titriert, sondern ihre Konzentration durch die Bestimmung der Differenz im Phenolgehalt der wässerigen Lösung vor und nach dem Schütteln ermittelt wurde, wobei auf die nicht unerhebliche Volumvergrösserung der Benzolphase durch Aufnahme von Phenol Rücksicht genommen wurde. Doch bietet diese Methode keine wesentlichen Vorteile gegenüber der direkten Titration.

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsresultate zusammengestellt. Die Einheit der Konzentration ist das Mol im Liter. Die Temperatur ist durchweg 25°.

Zuerst geben wir die Tabellen und Kurven, aus welchen die starke Verminderung hervorgeht, die ein Zusatz eines Nichtelektrolyten auf die Löslichkeit eines Salzes ausübt. Wir haben in drei Fällen die Erscheinung eingehender studiert, um über ihren Verlauf etwas zu erfahren. In der ersten Spalte stehen die Konzentrationen des Nichtelektrolyten, in der zweiten die Löslichkeit des Salzes, in der dritten die prozentische Löslichkeitsverminderung $100\frac{L_1-l_1}{L_1}$, in der vierten der Quotient dieser Grösse durch die Konzentration und in der fünften der Ausdruck $\frac{1}{c_2}\log\frac{L_1}{l_1}$, worin c_2 die Konzentration des Nichtelektrolyten,

Tabelle 1.

Löslichkeit von Kaliumsulfat in wässerigen Phenollösungen.

Konzentration des Phenols c_2	Löslichkeit des K_2SO_4 l_1	$100\frac{L_1-l_1}{L_1}$	$\frac{1}{c_2}\frac{L_1-l_1}{L_1}$	$\frac{1}{c_2}\log\frac{L_1}{l_1}$
0·000	0·6714 ($=L_1$)	0·00	—	—
0·016	0·6650	0·95	0·59	0·27
0·021	0·6614	1·49	0·72	0·31
0·032	0·6598	1·73	0·54	0·24
0·040	0·6555	2·37	0·59	0·26
0·047	0·6522	2·86	0·61	0·26
0·064	0·6502	3·16	0·49	0·22
0·076	0·6494	3·28	0·43	0·19
0·127	0·6310	6·02	0·47	0·21
0·152	0·6251	6·90	0·45	0·20
0·236	0·6042	10·00	0·42	0·19
0·252	0·5956	11·3	0·45	0·20
0·308	0·5834	13·1	0·42	0·20
0·409	0·5572	17·0	0·42	0·20
0·464	0·5480	18·4	0·40	0·19
0·486	0·5425	19·2	0·40	0·19
0·495	0·5389	19·7	0·40	0·19
0·498 (gesättigt)	0·5377	19·9	0·40	0·19

Löslichkeit von Baryumnitrat in wässerigen Phenollösungen.

Konzentration des Phenols c_2	Löslichkeit des $Ba(NO_3)_2$ l_1	$100\,\frac{L_1-l_1}{L_1}$	$\frac{1}{c_2}\,\frac{L_1-l_1}{L_1}$	$\frac{1}{c_2}\log\frac{L_1}{l_1}$
0·000	0·3835 (= L_1)	0·00	—	—
0·045	0·3785	1·30	0·290	0·125
0·082	0·3746	2·32	0·284	0·126
0·146	0·3664	4·46	0·306	0·137
0·310	0·3492	8·94	0·288	0·131
0·401	0·3400	11·34	0·283	0·130
0·501	0·3299	13·98	0·279	0·130
0·728 (gesättigt)	0·3098	19·22	0·264	0·127

Löslichkeit von Kaliumsulfat in verdünnter Essigsäure.

Konzentration der Essigsäure c_2	Löslichkeit des K_2SO_4 l_1	$100\,\frac{L_1-l_1}{L_1}$	$\frac{1}{c_2}\,\frac{L_1-l_1}{L_1}$	$\frac{1}{c_2}\log\frac{L_1}{l_1}$
0·000	0·6714 (= L_1)	0·00	—	—
0·070	0·6619	1·42	0·203	0·086
0·137	0·6559	2·31	0·169	0·075
0·328	0·6350	5·42	0·165	0·074
0·578	0·6097	9·19	0·159	0·072
1·151	0·5556	17·25	0·150	0·071
2·183	0·4743	29·36	0·134	0·069

L_1 die Löslichkeit des reinen Salzes und l_1 die durch den Zusatz verminderte Löslichkeit bedeutet.

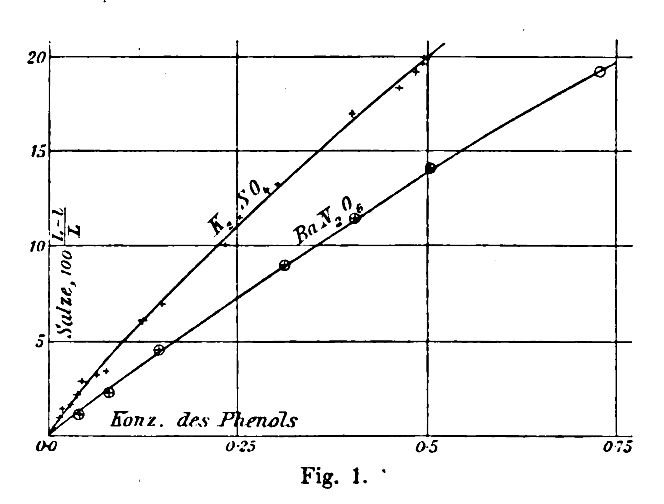


Fig. 1.

Man sieht aus diesen Daten, dass auch hier eine Löslichkeitsänderung auftritt, die viel bedeutender ist, als nach den gewöhnlichen Vorstellungen über verdünnte Lösungen zu erwarten war. Gleichzeitig

sehen wir, dass das Salz, das selbst stärker aussalzend wirkt, das Kaliumsulfat, auch stärker beeinflusst wird. Die Löslichkeit nimmt, wie aus den Kurven und der vorletzten Spalte der Tabelle hervorgeht, sehr nahe linear ab, ganz ebenso wie es von dem einen von uns bei dem umgekehrten Effekt beobachtet worden ist[1]). Noch etwas besser scheint sich eine logarithmische Formel den Beobachtungen anzuschliessen: denn die Zahlen der letzten Spalte bleiben auch noch bei höheren Konzentrationen konstant. Auch aus theoretischen Gründen ist eine logarithmische Beziehung wahrscheinlicher. Die Zahlen der letzten Spalte sind die von Nernst als α_{12} bezeichneten Grössen, multipliziert mit $\frac{0{\cdot}4343}{N}$, wo N die Anzahl Mole des Wassers in einem Liter der Lösung bedeutet.

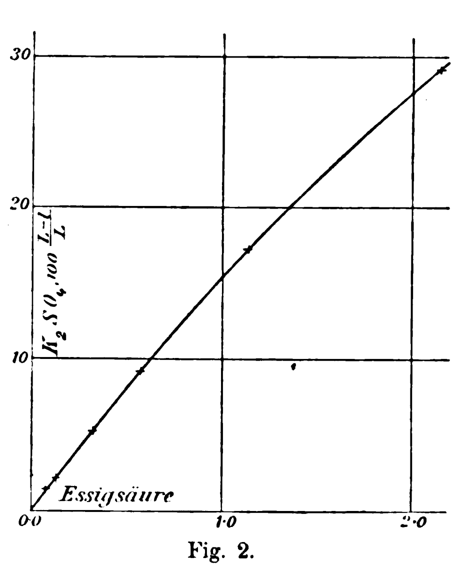


Fig. 2.

Die gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. L_1 und L_2 sind die Löslichkeiten des Salzes, bez. Phenols in Wasser, l_1 und l_2 die Löslichkeiten dieser Stoffe in einer in Bezug auf beide gesättigten Lösung. Wenn wir die Resultate mit den Forderungen der Theorie vergleichen wollen, müssen wir die Ausdrücke $l_2 \log \frac{L_2}{l_2}$ und $i\, l_1 \log \frac{L_1}{l_1}$, welche der Theorie nach gleich sein sollten, berechnen. Der Faktor i ist für so hoch konzentrierte Lösungen nicht genau bekannt. Wir haben einen angenäherten Wert desselben aus den Gefrierpunktsbestimmungen von Raoult berechnet.

Die in den beiden letzten Spalten stehenden Ausdrücke sind so weit konstant, als es die Unsicherheit des Wertes von i und der Verdünnungsarbeit bei einem dissociierenden Stoff erwarten lässt. Interessant ist, dass sogar bei dem so leicht löslichen Chlornatrium, durch dessen Zusatz die Löslichkeit des Phenols fast auf den zehnten Teil herabgedrückt wird, noch eine Übereinstimmung der Grössenordnung nach vorhanden ist.

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 406 (1900).

Tabelle 2.

L_1	l_1	$100\,\frac{L_1-l_1}{L_1}$	i	L_2	l_2	$100\,\frac{L_2-l_2}{L_2}$	$l_2 \log \frac{L_2}{l_2}$	$i l \log \frac{L_1}{l_1}$
			Kaliumsulfat und Phenol					
0·6714	0·5377	19·9	2·12	0·893	0·498	44·2	0·126	0·110
			Baryumnitrat und Phenol					
0·3835	0·3098	19·2	2·19	0·893	0·728	18·5	0·0646	0·0629
			Chlorkalium und Phenol					
4·173	4·006	4·00	1·82	0·893	0·222	75·1	0·134	0·131
			Chlornatrium und Phenol					
5·41	5·32	1·67	1·90	0·893	0·0931	89·6	0·091	0·077

Ferner seien noch einige mit Borsäure ausgeführte Versuche erwähnt, in der wir einen geeigneten Nichtelektrolyten gefunden zu haben glaubten. Doch erwies sich diese Hoffnung als trügerisch. Die Löslichkeit der Borsäure wird nämlich durch Zusatz von Kaliumsulfat beträchtlich erhöht, während bei allen anderen Nichtelektrolyten eine Erniedrigung eintritt. Dies weist mit ziemlicher Sicherheit auf eine Addition der Borsäure an das Salz hin. Damit stimmen auch die Schlüsse, welche neuerdings Oppermann aus Versuchen über elektrolytische Überführung in Lösungen, welche Borsäure enthalten, gezogen hat[1]. Man wird daher auch die übrigen mit Borsäure angestellten Versuche nicht als massgebend ansehen dürfen. Wenn Komplexbildung eintritt, werden die Verdünnungsarbeiten kleiner, als wenn dies nicht der Fall wäre. Bemerkenswert ist es aber vielleicht, dass das Vorzeichen der beiden Löslichkeitsbeeinflussungen in allen drei Fällen das gleiche bleibt. Eine genauere Untersuchung der hier offenbar vorliegenden abnormen Verhältnisse erscheint zwar nicht uninteressant, lag aber für unsere Zwecke zu weit ab.

Tabelle 3.

L_1	l_1	$100\,\frac{L_1-l_1}{L_1}$	i	L_2	l_2	$100\,\frac{L_2-l_2}{L_2}$	$l_2 \log \frac{L_2}{l_2}$	$i l_1 \log \frac{L_2}{l_1}$
			Kaliumsulfat und Borsäure					
0·671	0·878	— 30·9	2·12	0·449	0·669	— 47·4	— 0·102	— 0·217
			Baryumnitrat und Borsäure					
0·384	0·367	4·4	2·19	0·449	0·436	2·9	0·0056	0·0156
			Chlornatrium und Borsäure					
5·41	5·27	2·6	1·90	0·449	0·415	7·6	0·0142	0·0116

[1] Dissertation. Göttingen 1901.

Versuche über die Änderung des Verteilungskoëffizienten durch Salze haben wir mit Phenol und Essigsäure als Nichtelektrolyten ausgeführt. Im ersten Fall benutzten wir Benzol, im zweiten Chloroform als zweites Lösungsmittel. Für die Berechnung der Versuche war eine Kenntnis des Verteilungskoëffizienten und seiner eventuellen Variation mit der Konzentration notwendig. Wir haben daher zunächst die Verteilung von Phenol zwischen reinem Wasser und Benzol und diejenige von Essigsäure zwischen reinem Wasser und Chloroform untersucht. Die untenstehenden Tabellen geben die Resultate dieser Messungen. c_2 ist die Konzentration des Nichtelektrolyten im Wasser, γ_2 diejenige im zweiten Lösungsmittel.

In beiden Fällen ist das Verhältnis der Konzentrationen nicht konstant, es nimmt vielmehr mit der Verdünnung zu, woraus auf eine Polymerisation im zweiten Lösungsmittel zu schliessen ist. Doch ist dieselbe nicht vollständig, wie daraus hervorgeht, dass der Ausdruck $\frac{C_2^2}{\gamma_2}$ mit der Verdünnung abnimmt.

Tabelle 4.

Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Benzol.

C_2	γ_2	$K = \frac{C_2}{\gamma_2}$	$\frac{C_2^2}{\gamma_2}$
0·5299	6·487	0·0817	0·0433
0·4853	5·735	0·0846	0·0411
0·4523	5·040	0·0897	0·0406
0·3688	3·046	0·1211	0·0447
0·3660	2·978	0·1229	0·0450
0·2847	1·512	0·1877	0·0536
0·2578	1·254	0·2056	0·0530
0·1816	0·638	0·285	0·0517
0·1013	0·279	0·363	0·0368
0·0532	0·129	0·412	0·0219
0·0272	0·062	0·437	0·0119

Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Chloroform.

C_2	γ_2	$K = \frac{C_2}{\gamma_2}$	$\frac{C_2^2}{\gamma_2}$
2·056	0·3493	5·89	12·10
1·746	0·2604	6·71	11·71
1·527	0·2071	7·37	11·26
1·419	0·1808	7·85	11·14
1·188	0·1351	8·79	10·45
0·965	0·0942	10·24	9·89
0·727	0·0583	12·47	9·06
0·405	0·0231	17·53	7·10

Wie die Verteilung durch Zusatz von Elektrolyten geändert wird, zeigen folgende Tabellen 5 und 6. Es bedeutet darin c_1 die Konzentration des Elektrolyten, c_2 diejenige des Nichtelektrolyten in der wässerigen, γ_2 in der nichtwässerigen Phase, C_2 die Konzentration des Nichtelektrolyten in reinem Wasser, welche mit derselben Benzol-, bezw. Chloroformlösung im Gleichgewicht stehen würde. Die Werte unter C_2 sind durch graphische Interpolation aus den in der Tabelle 4 angegebenen Daten abgeleitet. Dann folgt der Ausdruck $100\frac{C_2 - c_2}{C_2}$, welcher der prozentischen Löslichkeitsänderung entspricht, und endlich $\frac{1}{c_1}\frac{C_2 - c_2}{C_2}$ und $\frac{1}{c_1}\log\frac{C_2}{c_2}$. Beide Ausdrücke bleiben ziemlich konstant, es ist also auch diese Einwirkung der Konzentration annähernd proportional, wie auch bei den Löslichkeitsänderungen von Nichtelektrolyten durch Salze. Beim logarithmischen Ausdruck scheint die Konstanz etwas besser zu sein. Wenn wir die Beobachtungen an den ganz verdünnten Lösungen, bei denen die Versuchsfehler zu stark ins Gewicht fallen, ausschliessen, so bemerken wir ein schwaches Ansteigen der Ausdrücke mit der Verdünnung. Dies dürfte daher rühren, dass der Einfluss der Ionen massgebend ist, während der nicht dissociierte Anteil gar nicht oder sehr viel schwächer wirkt. — Wir finden wieder, dass das Kaliumsulfat einen sehr starken Einfluss hat. Löslichkeitsbeeinflussungen durch Säuren sind bisher nicht untersucht worden. Die Tabelle zeigt, dass deren aussalzende Wirkung nicht sehr gross ist und stark vom Anion abhängt, wie es auch bei Neutralsalzen der Fall ist.

Tabelle 5.

Einfluss von Kaliumsulfat auf die Verteilung des Phenols zwischen Wasser und Benzol

c_1	c_2	γ_2	C_2	$100\frac{C_2-c_2}{C_2}$	$\frac{100}{c_1}\frac{C_2-c_2}{C_2}$	$\frac{1}{c_1}\log\frac{C_2}{c_2}$
0·5	0·1374	0·8294	0·2085	34·1	68·2	0·36
0·25	0·1579	0·7414	0·1965	19·6	78·6	0·38
0·125	0·1689	0·6934	0·1898	11·0	88·1	0·41
0·0625	0·1749	0·6672	0·1861	6·0	96	0·43
0·0312	0·1793	0·6479	0·1830	2·0	65	0·39
0·0156	0·1800	0·6448	0·1828	1·5	98	0·44
0·0078	0·1816	0·6377	0·1816	0	—	—
0·5	0·0828	0·3655	0·1255	34·0	68·0	0·36
0·25	0·0923	0·3213	0·1138	18·9	75·6	0·36
0·125	0·0967	0·3006	0·1079	10·4	83·0	0·38
0·0625	0 0994	0·2879	0·1040	4·4	71	0·31
0·0312	0·1006	0·2823	0·1023	1·7	53	0·23
0·0156	0·1010	0·2805	0·1018	0·8	50	0·22
0·0078	0·1012	0·2795	0·1014	0·2	25	0·12

Tabelle 6.

Einfluss von Säuren und Salzen auf die Verteilung der Essigsäure zwischen Wasser und Chloroform.

Elektrolyt	c_1	c_2	γ_2	C_2	$100\,\frac{C_2-c_2}{C_2}$	$\frac{100}{c_1}\,\frac{C_2-c_2}{C_2}$
HCl	0·926	1·586	0·2902	1·858	14·6	15·8
	0·926	0·813	0·0938	0·966	15·8	17·1
	0·463	1·538	0·2435	1·680	8·5	18·3
	0·463	0·876	0·0907	0·946	7·4	16·0
$^1/_2\,H_2SO_4$	1·029	1·555	0·2714	1·787	13·0	12·6
	0·514	1·099	0·1315	1·168	5·9	11·5
HNO_3	0·633	1·631	0·2486	1·702	4·2	6·6
	0·633	0·956	0·0981	0·988	3·2	5·1
	0·316	1·694	0·2537	1·720	1·5	4·8
	0·316	0·936	0·0927	0·958	2·3	7·3
NH_4NO_3	1·0	1·991	0·3481	2·053	3·0	3·0
	1·0	1·136	0·1313	1·168	2·7	2·7
$LiNO_3$	1·0	1·513	0·2581	1·737	12·9	12·9
	1·0	0·892	0·1005	1·000	10·8	10·8

Die Änderung des Teilungskoëffizienten durch Salze und die Änderung der Löslichkeit der betreffenden Salze durch Nichtelektrolyte sind in den folgenden Tabellen 7 und 8 zusammengestellt. Die Bezeichnung und Anordnung ist die gleiche wie in den Tabellen 2 und 5. Die Werte von C_2 sind wie oben durch graphische Interpolation abgeleitet.

Die in den beiden letzten Spalten stehenden Werte sollten gleich sein, wenn die bei der Ableitung der Formel gemachten vereinfachenden Annahmen richtig sind.

Betrachten wir zunächst die Tabelle 7, so sehen wir, dass die Zahlen der beiden letzten Spalten ungefähr übereinstimmen. Die Abweichungen übersteigen jedoch bedeutend die Versuchsfehler. Durchweg sind die Werte

Tabelle 7.

Löslichkeit von Salzen und Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Benzol.

L_1	l_1	$100\,\frac{L_1-l_1}{L_1}$	i	c_2	γ_2	C_2	$100\,\frac{C_2-c_2}{C_2}$	$i l_1 \log \frac{L_1}{l_1}$	$c_2 \log \frac{C_2}{c_2}$
				Kaliumsulfat.					
0·6714	0·5753	14·3	2·12	0·2942	5·949	0·4975	40·9	0·082	0·067
0·6714	0·5968	11·1	2·12	0·2252	3·330	0·3815	41·0	0·065	0·052
0·6714	0·6160	8·3	2·12	0·1476	1·161	0·2485	40·6	0·049	0·033
				Baryumnitrat.					
0·3835	0·3357	12·5	2·19	0·4168	5·840	0·4910	15·1	0·042	0·030
0·3835	0·3456	9·9	2·19	0·3208	3·276	0·1790	15·4	0·034	0·023
0·3835	0·3575	6·8	2·19	0·2048	1·100	0·2415	15·2	0·024	0·015

Tabelle 8.

Löslichkeit von Salzen und Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Chloroform.

L_1	l_1	$100\frac{L_1-l_1}{L_1}$	i	c_2	γ_2	C_2	$100\frac{C_2-c_2}{C_2}$	$il_1\log\frac{L_1}{l_1}$	$c_2\log\frac{C_2}{c_2}$
				Kaliumsulfat.					
0·6714	0·4492	33·1	2·12	1·886	0·3531	2·067	8·8	0·166	0·075
0·6714	0·4650	30·7	2·12	1·631	0·2797	1·818	10·3	0·157	0·077
0·6714	0·5028	25·1	2·12	1·150	0·1562	1·294	11·1	0·134	0·059
0·6714	0·5254	21·8	2·12	0·851	0·0949	0·970	12·3	0·119	0·048
				Baryumnitrat.					
0·3835	0·2662	30·6	2·19	1·882	0·3275	1·986	5·2	0·092	0·044
0·3835	0·2762	28·0	2·19	1·652	0·2610	1·748	5·5	0·086	0·040
0·3835	0·2955	22·9	2·19	1·163	0·1432	1·228	5·3	0·073	0·028
0·3835	0·3085	19·6	2·19	0·866	0·0865	0·920	5·9	0·064	0·023
				Chlorkalium.					
4·173	3·612	13·4	1·82	1·489	0·4475	2·372	37·2	0·411	0·301
4·173	3·680	11·8	1·82	1·293	0·3547	2·073	37·6	0·366	0·265
4·173	3·777	9·5	1·82	0·854	0·1857	1·434	40·5	0·298	0·192
				Kaliumchlorat.					
0·6769	0·5728	15·4	1·79	1·616	0·2447	1·686	4·2	0·074	0·030
0·6769	0·5934	12·3	1·79	1·132	0·1314	1·168	3·1	0·061	0·016
0·6769	0·6041	10·8	1·79	0·850	0·0822	0·895	5·0	0·053	0·019
				Kaliumperchlorat.					
0·1480	0·1379	6·8	1·80	2·014	0·3112	1·930			
0·1480	0·1383	6·6	1·80	1·702	0·2468	1·695			
0·1480	0·1398	5·5	1·80	1·191	0·1324	1·174			
0·1480	0·1407	4·9	1·80	0·877	0·0786	0·872			

von $il_1 \log \frac{L_1}{l_1}$ grösser als diejenigen von $c_1 \log \frac{C_1}{c_1}$. Es kann dies daher rühren, dass die benutzten Werte von i zu gross sind. Da diese Werte aus Gefrierpunktsbestimmungen an verdünnteren Lösungen abgeleitet sind, ist es sicher, dass sie zu gross sind, um wie viel, lässt sich schwer angeben. Bei den in der Tabelle 7 angegebenen Löslichkeitsversuchen, die eine sehr gute Übereinstimmung gaben, war die Konzentration des Salzes nicht so gross, und daher der Fehler in den Werten von i nicht so beträchtlich.

Dagegen kann bei den für Essigsäure erhaltenen Zahlen, die in der Tabelle 8 angegeben sind, von einer Übereinstimmung nicht die Rede sein. Die Zahlen der letzten Spalte sind rund halb so gross wie diejenigen der vorletzten. Bei dem letzten Salz ist die Änderung des Teilungskoëffizienten so gering, dass ihre Berechnung wohl wenig Zweck hätte. Die geringen Änderungen können hier auch auf einer chemischen Reaktion mit der Essigsäure beruhen. Die bei den vier übrigen Salzen

auftretenden Abweichungen sind aber sehr bedeutend und wegen der geringen Dissociation der Essigsäure nicht durch eine derartige Einwirkung erklärbar. Möglich wäre es, dass eine Störung dadurch veranlasst wird, dass die nicht ganz unbeträchtliche gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Chloroform durch den Zusatz des Salzes geändert wird.

Sehr viel wahrscheinlicher ist es aber, dass hier die bei der Ableitung der Formel gemachten vereinfachenden Voraussetzungen nicht mehr zutreffen. Wegen des ungünstigen Teilungsverhältnisses mussten wir Lösungen untersuchen, bei denen die Konzentration der Essigsäure verhältnismässig hoch war, und es ist leicht möglich, dass wegen der hierdurch bewirkten Änderung in der Natur des Mediums Störungen eintreten.

Wir können diesen Störungen Rechnung tragen, wenn wir die allgemeineren Formeln von Nernst[1]) anwenden, in welchen zwei weitere Koëffizienten eingeführt sind. Die Formeln lauten, wenn wir wieder für das Salz die in erster Annäherung konstant gesetzten Werte von i einführen:

$$i \ln \frac{L_1}{l_1} = \alpha_1 l_1 + \alpha_{12} c_2 - \alpha_1 L_1,$$

$$\ln \frac{C_2}{c_2} = \alpha_2 c_2 + \alpha_{12} l_1 - \alpha_2 C_2.$$

Früher hatten wir bloss auf die Koëffizienten α_{12} Rücksicht genommen und α_1 und α_2 gleich Null gesetzt. Hier scheint dies aber nicht mehr erlaubt zu sein.

Wir finden sofort:

$$i l_1 \ln \frac{L_1}{l_1} - c_2 \ln \frac{C_2}{c_2} = \alpha_1 (l_1^2 - L_1 l_1) - \alpha_2 (c_2^2 - c_2 C_2).$$

Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass α_2 jedenfalls klein gegen α_1 ist. Wir können daher α_2 gleich Null setzen und erhalten dadurch einen sehr guten Anschluss an die Beobachtungen. Es geht dies aus folgender Tabelle hervor, in welcher die Werte von:

$$\alpha_1 = \frac{i l_1 \log \frac{L_1}{l_1} - c_2 \log \frac{C_2}{c_2}}{l_1^2 - L_1 l_1}$$

für die verschiedenen Konzentrationen berechnet sind. Sie erweisen sich für dasselbe Salz als konstant, während es nicht möglich ist, durch ein konstantes α_2 die Versuche zu berechnen.

[1]) l. c.

	c_2	α_1
Kaliumsulfat und Essigsäure	1·886	— 0·91
	1·631	— 0·83
	1·150	— 0·88
	0·851	— 0·92
Baryumnitrat und Essigsäure	1·882	— 1·54
	1·652	— 1·55
	1·163	— 1·73
	0·866	— 1·77
Chlorkalium und Essigsäure	1·489	— 0·055
	1·293	— 0·056
	0·854	— 0·071

Daraus, dass nur die Werte von α_1 eine merkliche Grösse haben, lässt sich ein wichtiger Schluss ziehen, dass nämlich die Störung vom Salz herrührt und nicht von der Essigsäure. Wir hatten das Salz bei den theoretischen Betrachtungen immer als Ganzes genommen, ohne die Komponenten, in die es zerfällt, und die Änderung der Dissociation zu berücksichtigen. Alle hiervon herrührenden Einflüsse gehen also in den Koëffizienten α_1 mit ein. Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass bei der ziemlich hohen Konzentration der Essigsäure eine nicht unbedeutende Veränderung der Dissociation eintritt, indem ein Medium von geringerer dissociierender Kraft entsteht, wie dies schon wegen der kleinen Dielektrizitätskonstante der Essigsäure (10·3) wahrscheinlich ist. Damit steht auch im Einklang, dass bei den relativ nicht so stark dissociierten dreiionigen Salzen der Wert von α_1 wesentlich grösser ist als beim einwertigen Chlorkalium. Auch die Richtung der Abweichung stimmt damit überein: die Verdünnungsarbeit bei dem Salz ist zu gross.

Als Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind zu betrachten:

1. Die theoretische Ableitung des Satzes, dass die Löslichkeitsbeeinflussung gegenseitig ist, und die Ableitung der Formel dafür.

2. Die experimentelle Prüfung dieser Erscheinung. Durch Versuche mit Phenol und Essigsäure wurde zunächst gezeigt, dass wenn ein Salz aussalzend auf einen Nichtelektrolyten wirkt, ein Zusatz des letzteren auch die Löslichkeit des Salzes herabdrückt. Die Beziehung zwischen beiden Effekten stimmte im ganzen gut mit dem überein, was die Theorie verlangt. Statt der Löslichkeitsbeeinflussung wurde in einigen Fällen die eng damit zusammenhängende Änderung des Teilungskoëffizienten untersucht.

Über eine
Erweiterung des Begriffes der kritischen Grössen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

A. Batschinski.

§ 1. Es ist bekannt, wie man auf Grund der mechanischen Betrachtungen über die Gleichförmigkeit der molekularen Bewegungen zu der Formel gelangt:

A. $$\Phi\left(\frac{T}{T_1}, \frac{p}{p_1}, \frac{v}{v_1}\right) = 0,$$

wo T, p, v, resp. die Werte von der (absoluten) Temperatur, dem Drucke und dem spezifischen Volum eines entweder im Flüssigkeits- oder im Gaszustande genommenen homogenen Körpers sind, T_1, p_1, v_1 die sog. kritischen Konstanten für denselben Körper bedeuten, und die Funktion Φ für alle Stoffe die gleiche ist (Gesetz der korrespondierenden Zustände). Speziellere Formen dieses Gesetzes sind:

B. Bei gleichen reduzierten Siedetemperaturen T/T_1 besitzen verschiedene Körper die gleichen reduzierten Volume V/v_1 (für den gesättigten Dampf) und v/v_1 (für die Flüssigkeit), oder bei:

$$\frac{T^0}{T_1{}^0} = \frac{T}{T_1}$$

ist:

$$\begin{cases} \dfrac{V^0}{v_1{}^0} = \dfrac{V}{v_1} \\[2ex] \dfrac{v^0}{v_1{}^0} = \dfrac{v}{v_1}, \end{cases}$$

wo die mit einer 0 versehenen Buchstaben auf einen Standardkörper, die anderen auf eine gewisse andere Substanz sich beziehen.

C. Unter gleichen reduzierten Drucken p/p_1 besitzen verschiedene Körper die gleichen reduzierten Volume des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit, d. h. bei:

$$\frac{p^0}{p_1{}^0} = \frac{p}{p_1}$$

ist:
$$\begin{cases} \dfrac{V^0}{v_1{}^0} = \dfrac{V}{v_1} \\ \dfrac{v^0}{v_1{}^0} = \dfrac{v}{v_1}. \end{cases}$$

§ 2. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände in der oben erwähnten Form ist unter Zugrundelegung der Unveränderlichkeit der Moleküle abgeleitet; deshalb konnte man a priori erwarten, dass es für die sog. associierten oder polymerisierten Substanzen, deren Molekularmasse bekanntlich als eine Temperaturfunktion sich ergiebt, nicht mehr gelten wird. In der That zeigen (s. S. Youngs „On the Generalizations of van der Waals regarding Corresponding Temperatures, Pressures, and Volumes", Phil. Mag. [5] 33. 1892) Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Essigsäure starke Abweichungen von dem Gesetze. Die Alkohole zeigen Polymerisation, hauptsächlich in dem flüssigen Zustande; die Essigsäure bildet im Gegenteil die Molekularkomplexe sowohl im flüssigen als im gasförmigen Zustande. Ich werde mir erlauben, diejenigen Substanzen, bei welchen die Moleküle der Flüssigkeit gleich der des gesättigten Dampfes sind, der Kürze halber „orthomer", andere „allomer" zu nennen. Die Alkohole sind also allomer.

§ 3. Es folgt aus dem Prinzip der Gleichförmigkeit der molekularen Bewegung, dass wir einen orthomeren polymerisierten Körper als einen dem Gesetze der korrespondierenden Zustände A. unterworfenen auffassen können. Dazu braucht man nur in die obigen Gleichungen anstatt der kritischen Konstanten T_1, p_1, v_1 die veränderlichen (im allgemeinen als eindeutige Temperatur- und Druckfunktionen zu betrachtenden) Grössen $\mathfrak{T}$, $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{v}$ einzusetzen. Diese Grössen will ich als metakritische bezeichnen. Es ist klar, dass in dem sog. „kritischen Punkte" die metakritischen Grössen den gewöhnlichen kritischen Konstanten gleich werden; oder, wenn wir im allgemeinen:
$$\mathfrak{T} = \mathfrak{T}(T, p),$$
$$\mathfrak{p} = \mathfrak{p}(T, p),$$
$$\mathfrak{v} = \mathfrak{v}(T, p)$$
setzen, so ist:
$$\mathfrak{T}(T_1, p_1) = T_1,$$
$$\mathfrak{p}(T_1, p_1) = p_1,$$
$$\mathfrak{v}(T_1, p_1) = v_1.$$

§ 4. Den Sinn der metakritischen Grössen in einem speziellen Falle kann man etwas populär in folgender Weise erklären: Stellen wir uns vor, dass wir eine gewisse, z. B. bei der Temperatur T' und unter

dem Drucke p' des gesättigten Dampfes genommene, polymerisierte orthomere flüssige Substanz von dem erwähnten Anfangszustande an bis zu dem Zustande führen, wo kein Unterschied zwischen der Flüssigkeit und dem Dampfe mehr existiert, indem wir jede Veränderung des Polymerisationsgrades verhindern, so wird in jenem Endzustande die Temperatur des Körpers gleich $\mathfrak{T}(T', p')$, der Druck gleich $\mathfrak{p}(T', p')$ sein. Freilich haben wir keinen Grund, diesen Vorgang für einen realisierbaren zu halten; dessenungeachtet haben dieselben doch, auch wenn keine physikalische Erscheinung den metakritischen Grössen entspricht, einen ganz reellen mechanischen Sinn — den der veränderlichen Parameter der Bewegungsgleichung A.

Man schliesst aus dem obigen, dass die sich associierenden Substanzen in jedem neuen Zustande überhaupt als ein neuer Stoff aufzufassen sind; übrigens ist das schon aus dem Umstande ersichtlich, dass das Molekulargewicht zu den wichtigsten Charakteristiken eines Stoffes gehört.

§ 5. Kennen wir die spezifischen Volume einer orthomeren Substanz in dem Flüssigkeits- und Dampfzustande 1. bei verschiedenen Siedetemperaturen und 2. unter verschiedenen Drucken (wie es z. B. in der oben genannten Abhandlung von Young gegeben ist), so ist es sehr leicht, für eine Reihe von (namentlich der sog. „Grenzkurve" entsprechenden) Körperzuständen die Werte der metakritischen Grössen zu ermitteln. Die Berechnung geschieht in folgender Weise: nach dem obigen Gesetze B. haben wir in dem Falle, wo der Standardkörper nicht polymerisiert ist, bei:

$$\frac{T^0}{T_1{}^0} = \frac{T}{\mathfrak{T}}$$

$$\text{D.} \quad \begin{cases} \dfrac{V^0}{v_1{}^0} = \dfrac{V}{\mathfrak{v}} \\[2ex] \dfrac{v^0}{v_1{}^0} = \dfrac{v}{\mathfrak{v}}. \end{cases}$$

Eliminieren wir $\mathfrak{v}$ aus beiden letzten Gleichungen, so ergiebt sich:

$$\frac{V^0}{v^0} = \frac{V}{v}.$$

Für jede gegebene Temperatur T finden wir den Quotienten $V/v = V^0/v^0$ und dann die der letzteren Grösse entsprechende Temperatur T^0: aus der ersteren Gleichung ergiebt sich die metakritische Temperatur $\mathfrak{T}_1 = T T_1{}^0 / T^0$. Gerade so findet man den metakritischen Druck $\mathfrak{p}$ auf Grund des Gesetzes C. Zur Ermittelung des metakritischen

Volums $\mathfrak{v}$ kann man irgend eine von der die spezifischen Volume enthaltenden Gleichungen benutzen. Die Temperaturen T^0 und T, die Drucke p^0 und p, die Volume V^0 und V, v^0 und v wollen wir im erweiterten Sinne als resp. „korrespondierende" bezeichnen.

§ 6. In der folgenden Tabelle sind einige Resultate der Berechnung für Essigsäure (welche sich annähernd wie eine orthomere Substanz verhält) aufgeführt. Alle Daten für diese Substanz entsprechen den in der ersten Kolumne stehenden Temperaturen. Als Standardkörper ist das mit der Essigsäure isomere, wahrscheinlich monomolekulare Methylformiat angenommen. Die experimentellen Daten sind der erwähnten Studie von Young, auch der Abhandlung von Young und Thomas in dem Chem. Soc. Journ. (1893, Vol. 63: „The vapour pressures etc. of Ten of the Lower Esters") entlehnt.

Tabelle 1.

Temperatur nach Celsius	Absolute Temperaturen (T)	V/v für Essigsäure	Korrespond. Temperaturen f. Methylformiat (T^0)	Metakritische Temperaturen für Essigsäure ($\mathfrak{T}$)	Dampfdruck der Essigsäure (p)	Korrespond. Drucke für Methylformiat (p^0)	Metakritische Drucke für Essigsäure ($\mathfrak{p}$)	$60 \times V$ für Essigsäure	Korrespond. Molekularvolume für Methylformiat	$60 \times \mathfrak{v}$ für Essigsäure
107·5	380·5	415·3	303·9	609·7	538·3	727·1	33337	26150	26084	171·7
144·9	417·9	145·2	334·5	608·4	1635	2074	35498	9625	9552	172·6
189·1	462·1	51·0	371·7	605·4	4656	5595	37473	3622	3609	171·9
230·25	503·25	21·4	406·8	602·5	10471	12048	39135	1652	1649	171·6
279·25	552·25	7·64	449·2	598·7	23796	25444	42112	687	689	170·8
321·6	594·6	1·00	487·0	594·6	43400	45030	43400	170·3	171·3	170·3

Man sieht, dass die metakritische Temperatur mit zunehmendem T abnimmt, und der metakritische Druck zunimmt, indem das metakritische Volum unverändert bleibt, d. h. immer $\mathfrak{v}$ gleich v_1 ist. Das konnte man a priori erwarten: denn im allgemeinen ist die kritische Temperatur desto grösser, der kritische Druck desto niedriger, je grösser das Molekulargewicht der Substanz ist; das kritische Volum aber ist dem Volum der Moleküle in 1 g des Stoffes proportional und daher von dem Polymerisationsgrade wesentlich unabhängig.

Der Umstand, dass $\mathfrak{v} = v_1$ ist, erleichtert offenbar die Berechnung von $\mathfrak{T}$ und $\mathfrak{p}$; man braucht deshalb nur eine von den Gleichungen D. zu benutzen, um die korrespondierenden Temperaturen, resp. Drucke T und T^0, p und p^0 aufzufinden.

§ 7. Einen anderen Weg zur Ermittelung der metakritischen Temperatur bietet die Theorie der inneren Reibung von Flüssigkeiten. Ich habe (s. Bulletin de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou, 1901, Nr. 1) ein Gesetz aufgestellt, welches die Abhängigkeit der Viskosität η

von der absoluten Temperatur T angiebt. Es ist nämlich:

$$\eta T^3 = E,$$

wo E eine für den gegebenen Stoff charakteristische Konstante (den Viskositätsparameter) bedeutet. So z. B. ist für den Äthyläther nach den Beobachtungen Heydweillers (loc. cit. S. 49):

Tabelle 2.

t°	η	$\eta(t+273)^3$
2·4	0·00287	60000
15·8	0·00250	60300
29·2	0·00218	60200
47·1	0·00186	60900
63·8	0·00161	61500
78·5	0·00141	61400
99·2	0·00118	60900

Die associierten Verbindungen zeigen starke Abweichungen von diesem Gesetze; das ist leicht verständlich, da nach dem obigen eine associierte Substanz bei Veränderung der Zustandskoordinaten ihre Natur wesentlich ändert. So ist für die Essigsäure (l. c. S. 55):

Tabelle 3.

t°	η	$\eta(t+273)^3$
30·86	0·01025	287600
57·46	0·00721	260200
76·66	0·00580	248000
93·97	0·00484	239200
112·57	0·00406	232700

Auch habe ich früher gezeigt[1]), dass für die nicht polymerisierten Stoffe der Parameter $E = \eta T^3$ in folgender Beziehung zu den anderen physikalischen Konstanten besteht:

$$\text{E.} \qquad \frac{M^{1/2}\,\theta^{7/2}}{\eta T^3 (MR)^{2/3}} = B = \text{Konst.},$$

wo M das (normale) Molekulargewicht, θ die kritische Temperatur, MR die molekulare Refraktion ist. Nun ist es sehr plausibel, anzunehmen, dass für die polymerisierten Flüssigkeiten anstatt der Formel E. folgende Beziehung gilt:

$$\frac{(xM)^{1/2}\,\mathfrak{T}^{7/2}}{\eta T^3 (xMR)^{2/3}} = B,$$

wo $\mathfrak{T}$ die der Temperatur T entsprechende metakritische Temperatur, xM das mittlere Gewicht der wahren Moleküle (x = „Polymerisationsfaktor") bedeuten. Die letztere Formel ergiebt:

$$\frac{\mathfrak{T}}{x^{1/21}} = \frac{B^{2/7}(MR)^{4/21}(\eta T^3)^{2/7}}{M^{1/7}}.$$

Kennen wir den Polymerisationsfaktor x (welcher nach der Me-

[1]) Diese Zeitschr. 37, 214 (1901).

thode von **Ramsay** und **Shields** sich bestimmen lässt), so können wir auch die Werte von $\mathfrak{T}$ berechnen. So ergiebt sich für Essigsäure:

Tabelle 4.

$T - 273$	$\mathfrak{T}$
30·86	698
57·46	677
76·66	668
93·97	659
112·57	652

Übrigens sind diese Zahlen nur angenähert, da die Formel E. keine strenge Richtigkeit besitzt.

§ 8. Was die Ermittelung der metakritischen Grössen für andere als der Gleichung der Grenzkurve genügende Werte von Zustandskoordinaten T und p anbetrifft, so wird hier die Sache mehr kompliziert. Auch im Falle der allomeren Körper treten Komplikationen auf; die wichtigste ist, dass für diese Körper die Grössen $\mathfrak{T}$ und $\mathfrak{p}$ schon keine eindeutige Funktionen der Koordinaten T und p sind; in diesem Falle hat die Flüssigkeit andere $\mathfrak{T}$ und $\mathfrak{p}$ als der gesättigte Dampf. Daher ist die in § 5 aufgestellte Methode hier nicht anwendbar.

§ 9. Die Theorie der metakritischen Grössen wende ich zur Ermittelung des (mittleren) wahren Molekulargewichtes xM einer polymerisierten Substanz an. Ich nehme an, dass die für die kritischen Konstanten geltende Beziehung:

$$\frac{p_1 v_1 M}{T_1} = \text{ca. } 16170$$

auch für die metakritischen Funktionen stattfindet, d. h.:

$$\frac{\mathfrak{p}\,\mathfrak{v}\,x M}{\mathfrak{T}} = 16170,$$

woraus xM leicht zu berechnen ist, falls wir $\mathfrak{T}$, $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{v}$ kennen. Hier stelle ich eine vergleichende Tabelle der nach zwei verschiedenen Methoden gefundenen Werte von x für Essigsäure auf.

Tabelle 5.

	x	
Temp. nach Celsius	nach meiner Methode	nach der Methode von *Ramsay-Shields*
100°	1·77	1·86
200°	1·52	1·53
280°	1·35	1·30

Meiner Meinung nach kann man diese Übereinstimmung für eine gute halten. — Eine ausführlichere Exposition des Gegenstandes behalte ich einer späteren Mitteilung vor.

Moskau, Universität.

Verbesserung des Apparates zur Messung der Dielektrizitätskonstante mit Hilfe elektrischer Drahtwellen.

Von

P. Drude.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Der in dieser Zeitschrift[1]) zur Messung der Dielektrizitätskonstante beschriebene Apparat wird in seiner Wirkung verstärkt und zugleich unabhängig von zufälligen Verschiedenheiten des Induktoriums und seines Unterbrechers, wenn man die Funkenstrecke des Wellenerregers nicht direkt mit dem Induktorium speist, sondern mit einem Tesla-Transformator, den man sich leicht in einer für diese Zwecke völlig ausreichenden Weise folgendermassen konstruieren kann:

Auf einem auf zwei je 5 cm hohen Holzfüssen stehenden Holzcylinder T (Fig. 1) von 7 cm Durchmesser und 15 cm Länge sind 50 bis 60 m $^1/_2$ mm dicker, doppelt mit Seide oder sonst gut isolierter Draht aufgewunden in einer Lage, die Windungen direkt aneinander geschoben (Sekundärspule des Tesla-Transformators). In der Mitte über diesen Cylinder ist durch Korkstückchen festgeklemmt ein etwa 6 cm langer Holzhohlcylinder von 10—12 cm äusserem, 8—10 cm innerem Durchmesser. Auf diesen sind zweimal je $2^1/_2$ Windungen eines 1—2 mm dicken, gut isolierten Drahtes befestigt (durch Bindfaden oder kleine, die Isolation nicht verletzende Stifte) in entgegengesetztem Wickelungssinne, die einen Enden führen zu einer 2 mm langen Zinkfunkenstrecke Z (zwei je etwa 2 cm lange, auf Holz montierte Zinkstücke mit 2 mm Abstand[2])), die anderen Enden führen zu den Belegungen einer kleinen Leydener Flasche L von 6—7 cm Durchmesser, 10 cm Höhe der Belegungen, $2^1/_2$ mm Glasdicke.

Die Zinkfunkenstrecke ist ausserdem mit den Sekundärpolen eines

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 270 (1897).

[2]) Dieser Abstand muss in kleinen Grenzen variabel sein.

Induktors J von 4—20 cm Schlagweite[1]) verbunden. Wird derselbe in Gang gesetzt, so treten aus den isolierten Enden der Sekundärspule im Dunkeln hell leuchtende Büschelentladungen aus. Sollte das nicht der Fall sein, so ist das ein Zeichen, dass die Kapazität der Leydener Flasche falsch gewählt ist. Durch Ansetzen einer kleineren oder einer grösseren Leydener Flasche kann man innerhalb von wenigen Minuten eine geeignete Kapazität finden.

Die Enden der Sekundärspule des Tesla-Transformators sind durch feine Drähte verbunden[2]) mit den Entladungskugeln des Wellenerregers E, den ich schematisch in Fig. 1 gezeichnet habe. Hinsichtlich der genaueren Beschreibung dieses Apparates verweise ich auf die citierte Stelle. In Fig. 1 soll B ein über die Paralleldrähte des Empfängers zur Erde abgeleiteter Metallbügel sein, $R\,R$ zwei Metallröhrchen, innerhalb denen sich die Drähte $D\,D$ verschieben lassen, C ein kleines, mit Platinelektroden versehenes Glaskölbchen von $^1/_8$—$^1/_4$ ccm Inhalt, in welches die zu untersuchende Flüssigkeit gefüllt wird, V eine Vakuumröhre, die bei geeigneter Stellung von C gut leuchtet.

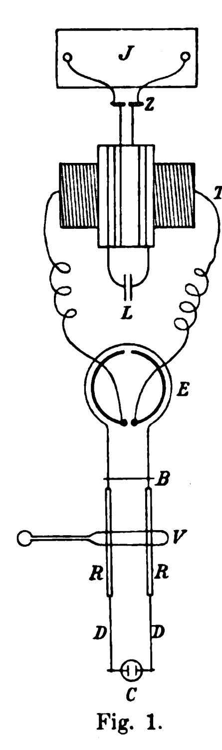


Fig. 1.

Die Intensität der Wellen ist durch die Tesla-Speisung sehr gesteigert. Unter Umständen könnte es bei grosser Intensität der Wellen eintreten, dass im Apparat zwei verschiedene Schwingungen anstatt einer einzigen beobachtet werden[3]). Es wird dies z. B. immer eintreten, wenn V sehr nahe nach B zu liegt. Dies kann zu Störungen Veranlassung geben und ist in folgender Weise zu vermeiden: Es wird V etwa 17 cm hinter B über die Röhrchen $R\,R$ gelegt, C zunächst durch einen Metallbügel B' ersetzt und derselbe mit der Hand so verschoben, dass V maximal leuchtet (erste Resonanzlage von B'). B' wird dann nahezu

---

[1]) Die Stärke des Induktors kann also in weiten Grenzen variieren. Ebenso ist der Unterbrecher ziemlich belanglos. Zur Anschaffung empfehle ich einen Induktor von 6—10 cm Schlagweite mit Deprez-Unterbrecher.

[2]) Eine Zuleitungsfunkenstrecke (vergl. Diese Zeitschr. 23, 271. 1897) ist also unnötig.

[3]) Der Grund dafür ist näher in einer in den Ann. d. Phys. 1902 erscheinenden Note von mir angegeben.

um 35 cm von B entfernt sein. Wenn sich aber noch eine zweite Stellung des B', die noch etwas (vielleicht um 6 cm) weiter von B entfernt ist, ergeben sollte, bei der V aufleuchtet (zweite Resonanzlage von B'), so ist zunächst B etwas näher nach dem Erreger E zu schieben, aber nicht so nahe, dass die erste Resonanzlage des B' zu nahe an die Enden der Röhrchen fällt, so dass sie auf der dem Apparat beigegebenen Skala nicht mehr einzustellen wäre. Wenn man dann V in der Mitte zwischen B und der ersten Resonanzlage von B' über die Empfängerleitung legt, so wird meist eine zweite Resonanzlage des B' nicht mehr zu beobachten sein. Sollte das aber doch noch der Fall sein, so braucht V nur etwas verschoben zu werden, so dass es in der Mitte zwischen B und der zweiten Resonanzlage von B' aufliegt. Dann bewirkt diese zweite Resonanzlage von B' kein Leuchten der Vakuumröhre V mehr[1]),

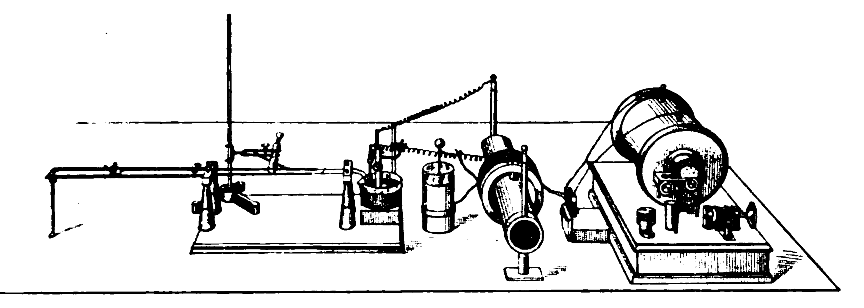


Fig. 2.

letztere reagiert vielmehr dann nur noch auf die Schwingung, die der ersten Resonanzlage von B' entspricht, und deren halbe Wellenlänge etwa 36 cm beträgt (in Luft).

Fig. 2 ist nach einer Photographie[2]) des ganzen Instrumentariums (zweite der l. c. beschriebenen Methode) gefertigt. Der Apparat wird von den Firmen Stöhrer (Leipzig), Leybold (Köln), W. Schmidt (Giessen) gefertigt. Letztere Firma liefert auf Wunsch auch den Tesla-Transformator mit Leydener Flasche, und ich kann bei dieser Firma das Funktionieren des ganzen Apparates selbst kontrollieren.

[1]) Weil in der Mitte zwischen B und der zweiten Resonanzlage von B' ein Knoten der Potentialschwankung liegt. Dagegen liegt in der Mitte zwischen B und der ersten Resonanzlage von B' ein Bauch der Potentialschwankung.

[2]) Der verwendete Tesla-Transformator hatte etwas andere Dimensionen, als ich sie hier beschrieben habe.

Giessen, März 1902.

Referate.

81. Über die Zersetzung von Kohlendioxyd durch elektrische Entladung bei niedrigen Drucken von J. N. Collie (Journ. Chem. Soc. 1901, 1063—1069). Lässt man durch über Phosphorpentoxyd getrocknetes Kohlendioxyd bei einem Drucke von 5 mm elektrische Funken schlagen, so zersetzen sich 60—70 % desselben in einigen Minuten in ein Gemisch von Kohlenmonoxyd und Sauerstoff nach der Gleichung $2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$. Setzt man die Funkenbildung lange fort, oder erhöht man die Stromstärke, so dass die Elektroden glühend werden, so vereinigen sich Sauerstoff und Kohlenmonoxyd wieder zu Kohlensäure. Kohlenmonoxyd wird unter denselben Bedingungen nur spurenweise zersetzt. Ein Gemisch von Kohlendioxyd und Wasserstoff wurde ebenso behandelt, in der Hoffnung, Formaldehyd zu erhalten, doch entstanden nur geringe Mengen eines mit Sauerstoff explodierbaren Gases, wahrscheinlich Methan, Formaldehyd konnte nicht nachgewiesen werden.

C. Ernst.

---

82. Metall-Ammoniakverbindungen in wässeriger Lösung. Teil IV. **Der Einfluss der Temperatur auf die Dissociation des Cupriammoniumsulfats** von H. M. Dawson und McCrae (Journ. Chem. Soc. 1901, 1072—1076). Es wurde schon in einer früheren Abhandlung (Journ. Chem. Soc. 1901, 496) mitgeteilt, dass der Verteilungskoëffizient von Ammoniak bei 20° zwischen Wasser und Chloroform nur bis zu einer 0·5-normalen Ammoniakkonzentration von letzterer unabhängig sei, dass er dagegen bei grösseren Konzentrationen, deren Zunahme proportional, abnimmt. Dasselbe wird bei 10° und 30° konstatiert.

Aus den Verteilungskoëffizienten des Ammoniaks zwischen wässeriger Kupfersulfatlösung und Chloroform bei 10° und 30° ergiebt sich, dass das Gleichgewicht sich bei niedrigen Temperaturen zu Gunsten des komplexen Kupfer-Ammoniumsalzes verschiebt, doch sind die experimentellen Fehler bei dem gewählten Temperaturintervall zu gross, als dass sich quantitative Beziehungen aufstellen liessen.

C. Ernst.

---

83. Einige Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten und Konstitution bei den Aminen des Benzols. Teil II von P. Gordon und L. Limpach (Journ. Chem. Soc. 1901, 1080—1085). Diese Abhandlung bildet die Fortsetzung der im Jahre 1893 (Journ. Chem. Soc. S. 41) von Limpach in Verbindung mit Hodgkinson veröffentlichten. Durch Substitution des Benzolwasserstoffs in Formanilid und Acetanilid durch Methyl können 38 neue Verbindungen erhalten werden. Von diesen wurde der Schmelzpunkt für 36 Verbindungen bestimmt. Ordnet man dieselben nach der Zahl der eingeführten Methylgruppen, so erhält man für jede der beiden homologen Reihen fünf Gruppen isomerer Verbindungen. Der Mittelwert der Schmelzpunkte einer solchen Gruppe sei D, dann giebt es in jeder Gruppe ein Glied, dessen Schmelzpunkt dem Mittelwerte gleich oder doch

sehr nahe ist. Die Schmelzpunkte der übrigen Glieder derselben Gruppe liegen symmetrisch zu beiden Seiten dieses Mittelwertes. So ist, z. B. bei den Formylaminotetramethylbenzolen, der Mittelwert $D = 163\cdot5^\circ$. Der Schmelzpunkt der 1 : 2 : 4 : 5-Verbindung = 164°, während die 1 : 2 : 3 : 4-Verbindung bei 143·5° (Differenz = + 20·0°), die 1 : 2 : 3 : 4-Verbindung bei 183° (Differenz = — 19·5°) schmilzt. *C. Ernst.*

---

84. Die Wirkung von Ammoniak auf Metalle bei hohen Temperaturen von G. T. Belby und G. G. Henderson (Journ. Chem. Soc. 1901, 1245—1256). Verff. haben den Einfluss von Ammoniak auf verschiedene Metalle bei hohen Temperaturen qualitativ untersucht. Es findet immer eine Zersetzung des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff statt, und je nach der Temperatur entsteht eine messbare Menge Metallnitrid, oder es bildet letzteres nur ein Zwischenprodukt der Gesamtreaktion. *C. Ernst.*

---

85. Über Gewichtsänderungen bei chemischer und physikalischer Umsetzung von Adolf Heydweiller (Ann. d. Physik (4) **5**, 394—420. 1901). Die Arbeit schliesst sich an diejenige von Landolt (**12**, 1) an und bestimmt, wie diese, das Gewicht von Stoffen, die miteinander reagieren, vor und nach der Reaktion. Der Fehler in der Bestimmung der Gewichtsänderung überstieg nicht 0·04 mg. Gewichtsänderungen, die $^1/_{20}$ mg überschritten, waren daher nicht auf Beobachtungsfehler zurückzuführen. Die untersuchten Reaktionen waren: $Fe + CuSO_4$ (neutral), $Fe + CuSO_4$ (basisch), $Fe + CuSO_4$ (sauer), $CuSO_4$ (neutral) $+ H_2O$, $CuSO_4$ (sauer) $+ H_2O$, $CuSO_4 + H_2SO_4aq$, $CuSO_4aq + H_2SO_4$, $CuSO_4 + (KOH)_2$, $C_2H_4O_2 + NH_3$, $BaCl_2 + H_2SO_4$

Als sicher festgestellt kann man die Gewichtsänderung betrachten: bei der Wirkung von Eisen auf Kupfersulfat in saurer und basischer Lösung, bei der Auflösung von saurem Kupfersulfat und bei der Wirkung von Kaliumhydroxyd auf Kupfersulfat. Es ergab sich bei diesen sämtlich eine Gewichtsabnahme infolge der Reaktion. In allen anderen Fällen übersteigen die beobachteten Gewichtsänderungen nicht oder kaum die möglichen Versuchsfehler.

Das Gesamtgewicht der reagierenden Komponenten betrug dabei annähernd 200 g. — Ob die Gewichtsänderungen den Reaktionsmengen proportional sind, lässt sich nach den vorliegenden Versuchen noch nicht entscheiden. — Eine Beziehung zwischen den Gewichtsänderungen und den Änderungen der verschiedensten physikalischen Eigenschaften (elektrolytische Dissociation, materielle und optische Dichte, magnetische Permeabilität, Auflösung und Ausfällung fester Substanzen) ist nicht erkennbar. *Osc. Knoblauch.*

---

86. Über die Diffusion von Wasserstoff durch Palladium von A. Winkelmann (Ann. d. Physik (4) **6**, 104—115. 1901). Es ergiebt sich, dass die durch glühendes Palladium diffundierende Menge des Wasserstoffs nicht dem jeweiligen Drucke des Gases proportional ist, vielmehr mit abnehmendem Drucke einen grösseren Wert besitzt, als wenn die Proportionalität bestände. — Setzt man voraus, dass eine Dissociation des Wasserstoffs eintritt, so zeigt sich die diffundierende Gasmenge dem Drucke der dissociierten Moleküle proportional. Der Verf. neigt

daher zu der Ansicht, dass durch das glühende Palladium bei den von ihm benutzten Temperaturen nur die Atome, nicht aber die Moleküle des Wasserstoffs hindurchtreten. *Osc. Knoblauch.*

---

87. **Über den Einfluss des Druckes auf die Viskosität des Wassers** von L. Hauser (Ann. d. Physik (4) **5**, 597—632. 1901). Die Viskosität des Wassers wurde nach der Poiseuilleschen Methode der Strömung durch Kapillaren bestimmt, und zwar in dem Temperaturintervall von 15—100° bei Drucken bis zu 500 Atm. Die Untersuchung ergab folgende Resultate: In Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen zeigte sich die Viskosität durch Druck bis zu Temperaturen von ca. 32° verringert; neu beobachtet wurde ein Minimum der Viskosität, indem in der Nähe von 32° der Reibungskoëffizient durch eine Drucksteigerung von 400 Atm. nicht geändert wird. — Oberhalb dieser Temperatur wird die Viskosität durch den Druck von 400 Atm. vergrössert, unterhalb derselben verringert. — Die Zunahme der prozentischen Änderung der Viskosität oberhalb des kritischen Zustandes (ca. 32° bei dem Drucke von 400 Atm.) ist bei konstantem Druck um so grösser, je höher die Temperatur ist. Sie beträgt in der Nähe von 100° bei 400 Atm. ca. 4%. — Bei höheren Temperaturen ist die Zunahme bei derselben Temperatur um so grösser, je höher der Druck ist (gültig für das Druckintervall 300—400 Atm.).
Osc. Knoblauch.

---

88. **Der elektrisch geglühte „schwarze" Körper** von O. Lummer und F. Kurlbaum (Ann. der Physik (4) **5**, 829—836. 1901). Bekanntlich ist im Inneren eines Hohlraumes von gleichtemperierten Wänden die Strahlungsdichtigkeit dieselbe, als ob die Wände absolut schwarz wären. Um daher die schwarze Strahlung dem Experimente zugänglich zu machen, braucht man nur einen Hohlraum aus undurchlässiger Masse auf überall gleiche Temperatur zu bringen, und seine Strahlung durch eine kleine Öffnung nach aussen gelangen zu lassen. — Für niedrige Temperaturen ist die Verwirklichung des schwarzen Körpers relativ einfach, da man leicht doppelwandige Gefässe konstruieren kann, in denen der Zwischenraum der Wände, z. B. durch Eis oder siedendes Wasser etc. auf überall gleicher Temperatur erhalten werden kann. Da für hohe Temperaturen eine analoge Konstruktion des schwarzen Körpers auf Schwierigkeiten stösst, so haben die Verf. einen elektrisch geglühten „schwarzen" Körper hergestellt. Die Konstruktion desselben hat sich in jahrelangem Gebrauche in der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg bewährt und ist in der vorstehenden Abhandlung ausführlich beschrieben. Die schwarze Strahlung liefert ein Rohr aus schwer schmelzbarer Masse, die von der Kgl. Porzellanmanufaktur in Charlottenburg hergestellt wird. Das Rohr ist innerlich mittels einer Mischung aus Chrom-, Nickel- und Kobaltoxyd geschwärzt und wird durch einen übergeschobenen Cylinder von dünnem, elektrisch zum Glühen gebrachten Platinblech geheizt. Die Masse verträgt eine höchste zulässige Temperatur von 1520°. Die Temperatur des strahlenden Raumes wird mittels eines Thermoelementes nach Le Chatelier bestimmt. — Die genaueren Einzelheiten der Konstruktion müssen im Original nachgelesen werden. *Osc. Knoblauch.*

Beitrag zur Kenntnis der Gleichgewichte in Systemen dreier Komponenten, wobei zwei flüssige Schichten auftreten können[1].

Von

P. A. Meerburg.

(Mit 24 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

In seinen verschiedenen Abhandlungen hat Schreinemakers[2]) die theoretischen und experimentellen Untersuchungen der Gleichgewichte mitgeteilt, welche sich in Systemen dreier Komponenten, wobei zwei oder mehr flüssige Phasen auftreten können, hervorthun. Schreinemakers hat immer Komponenten gewählt, welche paarweise sogenannte obere kritische Mischungstemperaturen besitzen, d. h. unterhalb dieser Temperatur können sich die Mischungen zweier Komponenten in zwei Schichten trennen, oberhalb dieser Temperatur sind nur homogene Lösungen möglich.

Der Zweck dieser Arbeit war, die Gleichgewichte ternärer Systeme zu untersuchen, im Falle, dass in einem der binären Systeme eine sogenannte untere kritische Mischungstemperatur auftritt. Die Theorie sagt dann die entgegengesetzten Erscheinungen vorher, wie Schreinemakers sie experimentell für die obere kritische Mischungstemperatur fand.

Hat man ein ternäres System von drei Komponenten A, B und C, wobei z. B. im Systeme $(A + B)$ eine derartige untere kritische Mischungstemperatur auftritt, so kann man noch die folgenden Fälle unterscheiden:

1. C bildet sowohl mit A als mit B immer homogene Lösungen.
2. C bildet mit A immer homogene Lösungen, jedoch im Systeme $(B + C)$ können zwei flüssige Phasen auftreten.

---

[1]) Auszug aus meiner Inaugural-Dissertation: De invloed van een derde stof op het evenwicht in het stelsel: Triäthylamine en Water. Leiden, Dezember 1900.

[2]) Diese Zeitschr. 22, 93, 515 (1897); 23, 417 (1897); 25, 305, 543 (1898); 26, 237 (1898); 27, 95 (1898); 29, 577 (1899); 30, 460 (1899); 33, 74, 78 (1900).



Die kritische Mischungstemperatur im Systeme ($B + C$) kann sein:
a. nicht zugänglich oder nicht existenzfähig,
b. eine obere,
c. eine untere.

3. C kann sowohl mit A als mit B zwei flüssige Phasen bilden. Was die kritische Mischungstemperatur betrifft, so kann man hier die drei unter 2. genannten Fälle unterscheiden.

Es giebt wenige binäre Systeme, welche eine untere kritische Mischungstemperatur besitzen. Für das System ($A + B$) wählte ich das Triäthylamin und Wasser, das bei $\pm 19^{0}$ seine Mischungstemperatur hat. Die Wahl der dritten Komponente war schwerer, weil ich nicht nur mit der chemischen Natur, sondern auch mit einer richtigen quantitativen Bestimmung jeder der drei Komponenten zu rechnen hatte. Ich wählte die folgenden drei Systeme:

I. Triäthylamin—Wasser—Äthylalkohol,
II. Triäthylamin—Wasser—Diäthyläther,
III. Triäthylamin—Wasser—Phenol.

Das System I. ist ein Beispiel des unter 1. genannten Falles; das System II. ein Beispiel des unter 2a und das System III. des unter 2b genannten Falles.

Die Gleichgewichte werde ich auf die übliche Weise im Dreieck graphisch darstellen. Treten im ternären Systeme konjugierte Schichten auf, dann werden ihre Zusammensetzungen, wie bekannt, durch die Binodalkurven angegeben. Schreinemakers[1]) hat nun, was die Änderung der Lage und Form dieser Kurven bei Temperaturänderung anbetrifft, die folgenden Fälle unterschieden:

A. Bei Temperaturänderung werden die verschiedenen Binodalkurven einander umkreisen.

B. Bei Temperaturänderung werden die verschiedenen Binodalkurven einander schneiden.

Im ersten Fall hat man noch zwei Möglichkeiten, nämlich:

a. Die Binodalkurven höherer Temperatur liegen innerhalb derjenigen niedriger Temperatur, wie Schreinemakers[2]) experimentell gefunden hat im System: Wasser—Phenol—Aceton.

b. Die Binodalkurven niedriger Temperatur liegen innerhalb derjenigen höherer Temperatur. Diesen Fall habe ich jetzt im Systeme: Wasser—Amin—Alkohol gefunden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 94 (1900).
[2]) Diese Zeitschr. **33**, 78 (1900).

Das Gebiet innerhalb der Binodalkurve (das Trennungs- oder heterogene Gebiet) breitet sich also im letzten Fall bei Temperaturerhöhung aus. Im Falle *B* hat man eine Verschiebung des heterogenen Gebietes, wie de Bruyn[1]) im Systeme: Wasser—Alkohol—Na_2SO_4 fand; dasselbe habe ich in den Systemen: Wasser—Amin—Äther und Wasser—Amin—Phenol gefunden.

Was die Form der ζ-Fläche anbetrifft, so haben wir in den experimentellen Untersuchungen Schreinemakers Beispiele des Falles, dass die Falte bei Temperatursteigerung kleiner wird und verschwindet, bei Temperaturerniedrigung sich also ausbreitet. Meine Systeme werden auch Beispiele des entgegengesetzten Falles geben, nämlich: dass bei Temperaturerniedrigung die Falte verschwindet, bei Temperaturerhöhung sich ausbreitet.

II. Angewandte Stoffe und Analysen.

Das Triäthylamin von Kahlbaum wurde über Natrium getrocknet und fraktioniert. Die Fraktion, welche zwischen einem halben Grade überdestillierte (meistens 89·0 - 89·5°), wurde benutzt. Der Diäthyläther, auf gewöhnliche Weise gereinigt, wurde vor dem Gebrauch über *Na* destilliert. Der Äthylalkohol wurde öfters über Ätzkalk destilliert; er färbte wasserfreies $CuSO_4$ nicht. Phenol wurde ebenfalls destilliert und in einem Kalkexsikkator bewahrt.

Im Systeme: Amin—Wasser—Alkohol bestimmte ich in den Lösungen nur den Amingehalt (siehe später). Eine abgewogene Quantität wurde mit titrierter Schwefelsäure übersättigt und zurücktitriert mit titriertem Natron (Indikator Lackmus).

Im Systeme: Amin—Wasser—Äther wurden von jeder Schicht zwei Teile abgewogen; in einem wurde das Amin durch Titrierung bestimmt, im anderen der Äther auf die folgende Weise: In eine U-Röhre mit zwei durchbohrten gläsernen Stöpseln wurde, vor dem Einbringen der Flüssigkeiten, eine gesättigte Weinsäurelösung eingebracht zur Sättigung des Amins. Ein kohlensäure- und wasserfreier Luftstrom wurde durch die Röhre geleitet, welcher den Äther mitführt; das Wasser bleibt zurück in zwei hinter der U-Röhre aneinander gekoppelten $CaCl_2$-Röhren. Der Gewichtsverlust der drei Röhren wird als die Äthermenge angenommen. Diese Amintitration und Ätherbestimmung sind bis auf 0·1 % genau, wie Prüfungsbestimmungen feststellten. Das Wasser wurde berechnet aus der Differenz zwischen der abgewogenen Menge Lösung und der Summe des Amins und des Äthers.

[1]) Diese Zeitschr. 32, 98 (1900).

Im Systeme: Amin—Wasser—Phenol wurde Phenol nach der Methode Koppeschaar bestimmt; das Amin nächst dem Phenol mit Schwefelsäure titriert u. s. w.

III. Das System: Amin—Wasser—Alkohol.

1. Frühere Untersuchungen der Gleichgewichte in binären Systemen.

a. Gleichgewichte zwischen flüssigen Phasen.

Guthrie[1]) hat die Temperaturen bestimmt, wobei homogene Mischungen von Wasser und Amin bei Erwärmung anfangen sich zu trüben und sich also in zwei Flüssigkeitsphasen spalten. Aus diesen Versuchen folgen die Zusammensetzungen einer Reihe von Lösungen, welche mit anderen bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht sein können. Seine Versuche sind jedoch teilweise falsch; am besten sieht man dies aus der Kurve ABC in Fig. 1, welche diese Versuche graphisch darstellt. Eine Kurve, welche die gegenseitige Löslichkeit von zwei Flüssigkeiten darstellt, muss von jeder Geraden senkrecht auf der Temperaturaxe zweimal geschnitten werden.

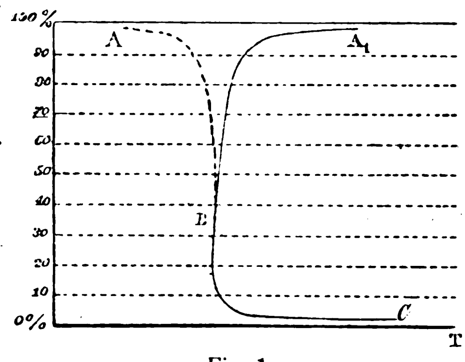


Fig. 1.

Alexejew[2]) hat versucht, die Bestimmungen Guthries zu erklären mit der Annahme eines Triäthylaminhydrats.

V. Rothmund[3]) hat diese Bestimmungen wiederholt; seine Versuche sind graphisch dargestellt in Fig. 1 durch die Kurve $A'BC$. Aus dieser Kurve sieht man, dass die kritische Mischungstemperatur 19° — genauer 18·7° — und eine sog. untere ist. Unterhalb 18·7° hat man nur eine homogene Lösung, oberhalb dieser Temperatur hat man immer Spaltung in zwei Flüssigkeiten.

b. Die Gleichgewichte zwischen Eis, einem Aminhydrat oder anhydrischem, festem Amin und Lösung, sind auch schon durch Guthrie[4]) bestimmt. Lösungen mit einem Gehalt bis zu 19·1 % Amin können nur mit Eis im Gleichgewicht sein, Lösungen mit mehr als 19·1 %

---

[1]) Phil. Mag. (5) 18, 27 (1884).
[2]) Wied. Ann. N. F. 28, 319 (1886).
[3]) Diese Zeitschr. 26, 433 (1898). [4]) l. c.

Amin nur mit einem festen Aminhydrat oder festem Amin. Der kryohydratische Punkt liegt bei 19·1 % Amin und — 3·8°; 0·3° höher hat man den Schmelzpunkt des Hydrats mit höchstem Wassergehalt (— 3·5°), die Lösung enthält 20 % Amin, also hat das Hydrat die Zusammensetzung: $(C_2H_5)_3N.22{\cdot}4\,H_2O$). Die Eis- und Hydratkurven durchschneiden einander nur unter einem kleinen Winkel im kryohydratischen Punkte.

Pickering[1]) konnte diese Versuche nicht bestätigen; er fand, dass die Lösungen mit einem Gehalt bis ± 70 % Amin nur im Gleichgewicht sein können mit Eis, die Lösungen mit mehr als 70 % Amin mit einem Aminhydrate: $(C_2H_5)_3N.2{\cdot}06\,H_2O$; Schmelzpunkt — 19·2° u. s. w.

Auf dieselbe Weise wie Guthrie und Pickering habe ich die Bestimmungen der Eis- und Hydratkurven eingestellt. Lösungen von Amin und Wasser wurden abgekühlt und die Temperatur beobachtet, bei welcher der erste Eis- oder Hydratkrystall sich bildete. Die Tabelle 1 enthält meine Bestimmungen.

Tabelle 1.

%Amin.	1·72	3·54	4·17	4·8	5·87	7·37	9·8
Temp.	—0·35 bis —0·4	—0·55 bis —0·575	—0·775 bis —0·8	—1·0	—1·2	—1·5	—2·1°

%Amin.	12·75	13·45	17·3	17·9	19·5	20·4	20·6	21·9	22·9	25·5
Temp.	—2·8	—3·0	—3·5	—3·55	—3·7	—3·75	—3·8	—3·85	—3·9	—4·2°

%Amin.	30·2	31·0	39·9	43·7	46·5	50·5	57·14	60·43
Temp.	—4·5	—4·55	—5·4	—5·8	—6·4	—7·4	—9·8	—10·6°

Diese Bestimmungen, graphisch dargestellt durch eine Kurve (die beobachtete Temperatur wird als Abscisse, der Amingehalt als Ordinate aufgetragen), stimmen gut überein mit denen von Pickering. Wie der letzte konnte ich die Krümmung, welche in der Gegend von 20 % Aminlösungen durch Guthrie gefunden war, nicht in dieser Kurve sehen. Also hat man in Lösungen bis zu einem Gehalte von ± 70 % Amin immer Eis als feste Phase, in Lösungen mit höherem Amingehalt ein Aminhydrat.

Henry[2]) hat aus der oberen Schicht einer Wasser-Aminmischung ein Aminhydrat $(C_2H_5)_3N.H_2O$ isoliert. Wenn die obere Schicht zwischen 20 und 30° abgenommen ist, enthält sie im Maximum 6 % Wasser, wie Fig. 1 uns lehrt. Trocknet man diese Schicht auf geschmolzener Pottasche, wie Henry that, so wird der Wassergehalt noch geringer werden. Unwahrscheinlich ist es also, dass ein Aminhydrat $(C_2H_5)_3N.H_2O$ mit einem Gehalt von 15·1 % Wasser aus dieser Schicht isoliert werden kann.

[1]) Journ. Chem. Soc. 63, 162 (1893).

[2]) Bull. de l'acad. Roy. de Belg. (3) 27, 456 (1894).

2. Gleichgewichte der drei Komponenten.

a. Die Binodalkurven.

Zur Bestimmung der Lage der Binodalkurven kann man zwei Methoden folgen: die sog. analytische und die synthetische. Bei der ersten nimmt man kleine Fraktionen der beiden Flüssigkeiten, welche miteinander im Gleichgewichte sind, und analysiert diese; bei der zweiten bestimmt man die Temperatur, bei welcher in Gemischen von bekannter Zusammensetzung zwei flüssige Phasen homogen werden, oder eine homogene Lösung sich in zwei Schichten trennt. Die analytische Methode hat den Vorteil, dass sie nicht nur lehrt, wie die Binodalkurve verläuft, sondern auch welche Punkte dieser Kurve miteinander konjugiert sind. Die synthetische Methode hatte in meinem Fall den Vorteil, dass ich mit kleinen Mengen arbeiten konnte (ein nicht zu verschmähender Vorteil beim kostspieligen Triäthylamin), und dass ich in zugeschmolzenen Röhren Versuche anstellen konnte oberhalb der Siedetemperatur u. s. w. Beide Methoden habe ich benutzt.

Bei der Anwendung der synthetischen Methode wurden in dünnwandigen Röhren bestimmte Mengen eines Wasser-Alkoholgemisches abgewogen und in anderen Röhren wechselnde Mengen Triäthylamin. So wurde z. B. in einer der Versuchsreihen in jede Röhre ein Gemisch von Wasser und Alkohol gebracht, welches auf 100 Teile 86·67 Teile Wasser und 13·33 Teile Alkohol enthielt. Jede der Röhren mit diesem Wasser-Alkoholgemische wurde mit einer Triäthylaminröhre in eine dickwandige Röhre zusammengebracht, welche zugeschmolzen wurde. Durch Schütteln wurden die kleinen Röhren zerbrochen, und ich hatte in jeder der zugeschmolzenen Röhren ein bekanntes Gemisch der drei Komponenten: Wasser, Alkohol und Amin. Jetzt wurden die Röhren in ein grosses Becherglas mit Wasser gesetzt und langsam erwärmt. Die Temperatur der Trübung (Spaltung in zwei Flüssigkeiten) bei Erwärmung oder diejenige der Homogenwerdung bei Abkühlung wurde beobachtet. Diese Temperaturen lagen meistens 0·2° auseinander; die mittlere wurde als die richtige Temperatur angenommen.

In der ersten der folgenden Reihen ist die Zusammensetzung der Lösungen des binären Systems von Wasser—Amin[1]) angegeben, die acht folgenden Reihen sind Versuchsreihen im ternären System.

In den Reihen mit dem höchsten Alkoholgehalt war die Bestimmung der Entmischungstemperaturen beschwerlich, weil Opalisationserscheinungen eintraten[2]).

[1]) Rothmund, l. c.

[2]) Diese Opalisationserscheinungen, welche in der Nähe der kritischen Kon-



Tabelle 2.

Reihe 1 0 % Alkohol.

% Amin	0.9	1.7	3.0	5.6	8.5	25.8	37.2
Temp.	—	69.2	46.0	30.8	23.1	18.7	18.7°

% Amin	51.8	68.6	84.0	89.7	92.4	95.5	96.1
Temp.	19.5	20.5	20.5	20.5	21.2	25.8	26.5° en ± 145

% Amin	98.3
Temp.	—

Reihe 2. 4.61 % Alkohol.

% Amin	8.9	13.8	41.0	49.7	61.6	70.8	92.5
Temp.	± 25	22.7	21.1	21.1	21.9	22.2	± 25°

Reihe 3. 13.33 % Alkohol.

% Amin	8.2	13.9	21.6	30.6	40.5	49.8	60.7
Temp.	38.3	31.7	28.0	26.4	24.9	24.2	24.1°

% Amin	69.7	76.6	81.5	87.4	92.0
Temp.	24.0	23.5	24.0	24.2	± 25°

Reihe 4. 22.82 % Alkohol.

% Amin	3.8	11.6	20.8	33.7	51.8	66.8	75.6
Temp.	—	60.6	42.4	33.5	29.4	27.4	26.7°

% Amin	81.2	86.0	93.0
Temp.	26.0	26.1	30.5—31.5°

Reihe 5. 28.98 % Alkohol.

% Amin	22.8	29.8	51.1	63.7	68.5	82.2	91.8
Temp.	54.5	45.0	33.4	31.4	30.3	28.5	± 35.0°

Reihe 6. 32.7 % Alkohol.

% Amin	23.6	35.3	46.4	55.2	64.2	72.6
Temp.	68.7	45.2	37.3	33.6	32.8	30.6°

% Amin	78.4	83.4	85.8	88.1	91.1
Temp.	29.5	30—30.5	30.5	31—31.5	± 38.5°

Reihe 7. 38.84 % Alkohol.

% Amin	31.2	33.3	40.6	50.6	54.7	70.6	77.5	88.0	91.3
Temp.	73.4	65.4	51.6	42.1	40.9	34.2	33.0	34.7	± 40.5°

---

zentrationen auftreten, sind in Systemen zweier Komponenten vielfach beobachtet und beschrieben. Immer konnte man eine bestimmte Temperatur angeben, wobei plötzliche Trennung in zwei Schichten eintrat. In meinem Fall waren die Erscheinungen anderer Art, weil der Übergang zwischen der Opalisierung und Trennung in zwei Schichten so regelmässig stattfand, dass die Trennungstemperatur nicht genau zu bestimmen war. Bei den Reihen mit dem höheren Alkoholgehalt stellte ich mich zufrieden mit einer angenäherten Temperaturbestimmung.

Reihe 8. 46·76 % Alkohol.

% Amin	31·2	40·5	42·5	48·6	64·1	73·0	76·0	80·5	87·5
Temp.	—	82·1	74·1	59·6	47·6	43·9	42	40·3	42—43°

% Amin	89·0	92·3
Temp	45—52°	—

Reihe 9. 60·16 % Alkohol.

% Amin	60·4	71·2	75·0	80·0	85·0
Temp.	—	76—77	74—75	72—73°	—

Mit Hilfe der vorigen Tabelle sind die Kurven I—IX in Fig. 2 gezeichnet. Auf der horizontalen Axe ist die Temperatur, auf der vertikalen die % Amin, die jede Lösung enthielt, eingetragen. Kurve I ist durch die Punkte der Reihe 1 gezeichnet und giebt also die Lösungen an, welche nur Wasser und Amin enthalten. Kurve II giebt die Punkte der Reihe 2 an, also Lösungen, welche Amin und wässerigen Alkohol von 4·61 % Alkohol enthalten, u. s. w.

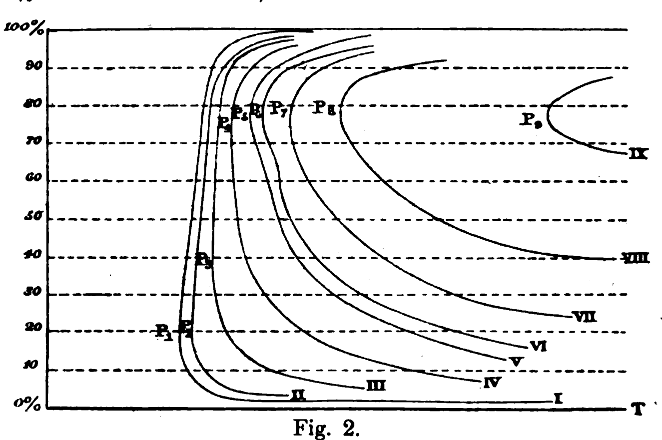


Fig. 2.

Betrachten wir Fig. 2 etwas näher, dann können wir die Binodalkurven für die verschiedenen Temperaturen ableiten. Im folgenden wurden sie wie gewöhnlich in einem Dreieck graphisch dargestellt. Nehmen wir z. B. die Binodalkurve bei 30·5°. Um diese Binodalkurve zu erhalten, bringen wir in Fig. 2 bei 30·5° eine vertikale Gerade und bestimmen die Schnittpunkte dieser Geraden mit den verschiedenen Kurven I—IX. In Kurve IV z. B. liegt der Schnittpunkt dieser Geraden bei 44 % Amin, das will also sagen, dass bei 30·5° eine Lösung, welche 44 % Amin und 56 % wässerigen Alkohol von 22·82 % enthält, mit einer anderen Lösung, deren Zusammensetzung noch unbekannt ist, im Gleichgewicht sein kann. Diese Lösung enthält also $\frac{22 \cdot 82}{100} \times$

$(100 - 44) = 12\cdot8$ % Alkohol und $\frac{77\cdot18}{100} \times (100 - 44) = 43\cdot2$ % Wasser. Die Binodalkurve für 30·5° wird also durch einen Punkt gehen, welche 44 % Amin, 12·8 % Alkohol und 43·2 % Wasser enthält. Auf ähnliche Weise kann man die anderen Schnittpunkte ableiten, und so erhält man Zusammensetzungen einiger Punkte der Binodalkurve. In der folgenden Tabelle sind die auf diese Weise abgeleiteten Punkte für einige Binodalkurven verschiedener Temperaturen gegeben, und in Fig. 3 sind mit Hilfe dieser Tabelle einige Binodalkurven gezeichnet ($A a B$ ist die Binodalkurve bei 30·5°).

Tabelle 3.

Binodalkurven bei verschiedenen Temperaturen.

T.													
T. = 30·5°	% Am.	96·5	94·8	94·0	93·0	88·4	85·6	73·0	68·0	44·0	15·8	7·2	5·8
	Alk.	0	0·2	0·8	1·6	3·4	4·7	8·8	9·3	12·8	11·2	4·2	0
	W.	3·5	5·0	5·2	5·4	8·2	9·7	18·2	22·7	43·2	73·0	88·6	94·2
T. = 25°	% Am.	95·4	92·5	92·0	40·0	9·0	7·6						
	Alk.	0	0·3	1·0	8·0	41·9	0						
	W.	4·6	7·2	7·0	52·0	49·1	92·4						
T. = 35°	% Am.	91·8	90·4	88·4	68·0	52·0	45·0	30·0	10·4	4·8			
	Alk.	2·4	3·1	4·5	12·4	15·7	26·0	16·0	11·9	0			
	W.	5·8	6·5	7·1	19·6	32·3	29·0	54·0	77·7	95·2			
T. = 40°	% Am.	92·4	91·5	90·8	56·0	41·6	35·6	23·2	7·6	4·0			
	Alk.	2·2	2·7	3·5	16·9	19·1	18·6	17·5	12·3	0			
	W.	5·4	5·8	5·7	27·1	39·3	45·8	59·3	80·1	96·0			
T. = 50°	% Am.	89·6	60·0	42·0	31·0	25·2	15·4	2·6					
	Alk.	4·5	18·7	22·3	22·5	21·7	20·1	0					
	W.	5·6	21·3	35·7	46·5	53·1	64·5	97·4					
T. = 60°	% Am.	48·6	35·6	25·5	21·2	11·6	2·0						
	Alk.	24·0	24·8	24·3	22·8	21·0	0						
	W.	27·4	39·6	50·2	56·0	67·4	98·0						
T. = 70°	% Am.	43·4	32·0	23·5	11·0	1·8							
	Alk.	26·4	26·2	25·0	21·2	0							
	W.	30·2	41·8	51·5	67·8	98·2							

Die Form und Lage der Binodalkurven ist jetzt bekannt, unbekannt bleibt, welche Lösungen miteinander konjugiert sind. Die analytische Methode kann nur Auskunft geben. In diesem ternären System ist es jedoch schwer, in Lösungen, welche Wasser, Alkohol und Amin enthalten, zwei Komponenten zu bestimmen. Für unseren Zweck genügt es, wie das folgende Beispiel zeigen wird, nur allein das Amin zu bebestimmen. Die Lage der Binodalkurve bei 30·5° ist aus der Tabelle 3

bekannt und in Fig. 3 gegeben. Nimmt man nun z. B. einen Komplex von 40 % Amin, 10·8 % Alkohol und 49·2 % Wasser, in Fig. 3 durch c dargestellt. Dieser Komplex spaltet sich bei 30·5° in zwei Flüssigkeiten. Von beiden Schichten wurde ein Teil genommen und das Amin bestimmt. In der oberen Schicht fand ich 54·8 % Amin, in der unteren Schicht 10·9 % Amin. In Fig. 3 ziehe ich nun zwei Linien $a_1 b_1$ und $a_2 b_2$ parallel an der Seite $W - Alk.$ Die Schnittpunkte L_{am} und L_w dieser Linie mit der Binodalkurve $A\alpha B$ geben die Zusammensetzungen der konjugierten Lösungen an. Für L_{am} giebt die Figur an: 54·8 % Amin, 12·0 % Alkohol und 33·2 % Wasser, für L_w: 10·9 % Amin, 8·8 % Alkohol und 80·3 % Wasser. Auf die Genauigkeit dieser Zahlen besteht eine Prüfung: der Punkt c (Zusammensetzung des Komplexes) muss mit L_w und L_{am} auf derselben Geraden liegen.

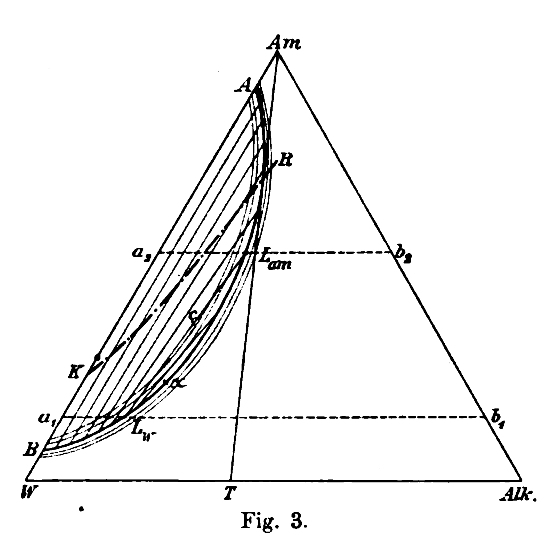


Fig. 3.

In der Tabelle 4 sind die auf diese Weise gefundenen Zusammensetzungen der konjugierten Schichten, nebst die der Komplexe angegeben.

Tabelle 4.

Zusammensetzungen der konjugierten Schichten der Binodalkurven bei 30·5°.

Obere Schicht L_{Am}			Untere Schicht L_W			Komplex		
% Amin	% Alkohol	% Wasser	% Amin	% Alkohol	% Wasser	% Amin	% Alkohol	% Wasser
86·1	4·2	9·7	6·6	1·2	92·2	49·9	2·5	47·6
83·7	5·5	10·8	6·8	2·5	90·7	34·7	3·3	62·0
76·5	7·5	16·0	7·5	4·5	88·0	50·2	5·4	44·4
72·3	8·8	18·9	7·6	4·8	87·6	45·7	6·9	47·4
65·7	10·5	23·8	8·3	6·2	85·5	45·9	8·3	45·8
64·3	10·7	25·0	9·3	7·2	83·5	45·5	8·4	46·1
54·8	12·0	33·2	10·9	8·8	80·3	40·0	10·8	49·2
50·2	12·5	37·3	13·2	10·0	76·8	36·2	11·5	52·3
46·0	12·6	41·4	14·6	11·0	74·4	32·7	11·7	55·6

Betrachten wir jetzt Fig. 3. Jede der Binodalkurven teilt das Dreieck in zwei Teile: das Gebiet innerhalb der Kurve und der Seite *AmW* ist der heterogene Teil; ausserhalb der Kurve hat man das homogene Gebiet. Das erste wächst mit dem Steigen der Temperatur, das andere verkleinert sich damit.

Bei allen durch Schreinemakers untersuchten Systemen war der Einfluss der Temperatur entgegengesetzt; der Grund dieses Unterschieds ist, dass im binären System: Wasser—Amin, die kritische Temperatur kein Maximum ist, wie in den durch Schreinemakers untersuchten Fällen, sondern ein Minimum.

Nur die Binodalkurve bei 30·5° ist auf synthetische und analytische Weise bestimmt. Die letzte Methode lehrt uns, welche Lösungen miteinander konjugiert sind. Nimmt man einen Komplex, der nur Wasser und Amin enthält, so spaltet dieser Komplex sich bei 30·5° in zwei Schichten, deren Zusammensetzungen in Fig. 3 durch die Punkte *A* und *B* angegeben sind. Setzt man Alkohol zu, dann wird dieser sich derart auf diese Schichten verteilen, dass wenn die eine Schicht in ihrer Zusammensetzung sich α nähert, die andere ähnliches thut. Im Punkte α werden die zwei konjugierten Lösungen identisch: der Faltenpunkt α giebt also die Zusammensetzung einer kritischen Phase an. Diese Zusammensetzung kann man nicht unmittelbar bestimmen (in der Tabelle 4 unterscheiden sich die einander nächsten Schichten noch um $\pm$ 32% Amin); ich habe sie deshalb graphisch extrapoliert mit Hilfe der Tabelle 4. Ich werde dies mit einem Beispiele anzeigen: Das Verhältnis zwischen dem Alkohol, welches das erste Paar der konjugierten Schichten in der Tabelle 4 enthält, ist $\frac{4\cdot2}{1\cdot2} = 3\cdot5$. Dieser Teilungskoëffizient, welchen ich $C^{Am.}_{\substack{Alk.\\W.}}$ [1]) nenne, wird in den folgenden Paaren kleiner; sie sind: 3·5, 2·2, 1·66, 1·83, 1·69, 1·48, 1·36, 1·25, 1·14. Man sieht, dass dieser Koëffizient sich 1 nähert; er wird 1 im Faltenpunkt α, wo die Flüssigkeiten identisch werden. Tragen wir in einem rechtwinkeligen Koordinatensystem diesen Teilungskoëffizient als Ordinate ein und den Alkoholgehalt der konjugierten Schichten als Abscisse, dann können wir einerseits durch die Punkte, welche den Zusammenhang zwischen Teilungskoëffizient und Alkoholgehalt der aminreichen Schichten angeben, und andererseits durch die Punkte, welche dieselbe Beziehung für die aminarmen oder wässerigen Schichten anzeigen, zwei Kurven bringen, welche einander

[1]) $C^{Am}_{\substack{Alk\\W}}$ Diese Notation bedeutet: die Alkoholverteilung zwischen der aminreichen (L_{am}) und wässerigen (L_w) Schicht.



bei der Ordinate 1 schneiden. Dieser Punkt wird den Alkoholgehalt des Faltenpunktes angeben. Auf dieselbe Weise können wir den Wasser- und Amingehalt ableiten. Für die Zusammensetzung des Faltenpunktes findet man auf diese Weise: $\pm 23\cdot0\,\%$ Amin, $\pm 13\cdot0\,\%$ Alkohol und $\pm 64\,\%$ Wasser.

b. Die Kurve der Minimumtemperaturen.

Schreinemakers[1]) hat schon in früheren Abhandlungen die Bedeutung der Kurve der Maximaltemperaturen dargelegt. Zur besseren Einsicht in die Form dieser Kurve (in meinem Fall eine Kurve der Minimumtemperaturen) werden wir noch einmal die Figg. 2 und 3 betrachten.

Die Kurven in Fig. 2 stellen die Beziehung dar zwischen Entmischungstemperaturen binärer Alkohol-Wassergemische in verschiedenen Verhältnissen mit Amin. Kritische Mischungstemperatur für ein bestimmtes Alkohol-Wassergemisch wird die Minimumtemperatur genannt, wobei durch Aminzufügung zu diesem Gemisch noch Schichtenbildung eintreten kann.

Die Temperatur, wobei dieses noch möglich ist, und die Zusammensetzung des Komplexes, wobei dieses noch stattfindet, findet man durch den Berührungspunkt der Geraden senkrecht auf die Temperaturaxe mit dieser Kurve, z. B. für die Kurve VIII, wo die Zusammensetzung des Wasser-Alkoholgemisches $46\cdot76\,\%$ Alkohol ist, ist die kritische Mischungstemperatur $\pm 40^\circ$, und der Komplex hat dann einen Amingehalt von $\pm 83\,\%$ (Punkt P_8).

Für jede Kurve, also für jedes Alkohol-Wassergemisch, ist auf diese Weise graphisch eine Temperatur anzugeben und die Zusammensetzung des Komplexes abzuleiten (Punkte P_1—P_9). Diese kritische Mischungstemperatur der binären Lösung bei Zufügung einer dritten Komponente ist also eine Funktion der Zusammensetzung dieser binären Lösung. Auf dieselbe Weise sind in Fig. 2 die kritischen Temperaturen für die anderen Wasser-Alkoholgemische abgeleitet, und ihre Werte sind in der folgenden Tabelle gegeben:

Tabelle 5.

Kritische Temp.	18·7	21·0	24·0	26·0	28·5	29·6	33·0	40·0	± 72·5°
% Alkohol	0	4·61	13·33	22·82	28·98	32·7	38·54	46·76	60·18

Graphisch habe ich die Beziehung zwischen diesen zwei Grössen (kritische Mischungstemperatur und Zusammensetzung des binären Ge-

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 592 (1899); **33**, **77**, 88 (1900).



misches) dargestellt in Fig. 4 durch die Kurve der Minimumtemperaturen $n_1 n_2$; hier ist die Temperatur als Ordinate, der Alkoholgehalt des binären Gemisches als Abscisse eingetragen.

Auf eine andere Weise kann man diese Kurve ableiten aus der Fig. 3. Bringt man in Fig. 3 durch den Eckpunkt *Am* eine Gerade *AmT*, welche die Binodalkurve *AaB* in *R* berührt, dann hat der Punkt *T* die folgende Bedeutung: Nimmt man eine wässerige Alkohollösung mit der durch den Punkt *T* angegebenen Zusammensetzung, und fügt man bei der konstanten Temperatur — 30·5° — Amin hinzu, dann bekommt man immer homogene Lösungen, weil alle Komplexe auf der Geraden *AmT* liegen und also ausserhalb des heterogenen Gebietes sich befinden. Im Punkte *R* jedoch hat die geringste Temperaturerhöhung Schichtenbildung zur Folge: die Temperatur 30·5° ist also für das Wasser-Alkoholgemisch von der Zusammensetzung *T* die Minimumtemperatur, wobei durch Aminzusatz noch Schichtenbildung eintreten kann; 30·5° ist also die kritische Temperatur für dieses Wasser-Alkoholgemisch. Für jede Binodalkurve kann man Tangenten durch den Eckpunkt *Am* legen: für jede Binodalkurve hat man also eine kritische Temperatur für ein bestimmtes Wasser-Alkoholgemisch, und diese Temperatur ist also eine Funktion dieses Gemisches. Die Kurve *RK*, welche der geometrische Ort dieser Berührungspunkte der Binodalkurven mit diesen Tangenten ist, bildet die Kurve der Minimumtemperaturen. Die Punkte dieser Kurve konnte ich aus den einzelnen Binodalkurven, welche ich bestimmte, nicht ableiten, weil die Berührungspunkte in der Figur graphisch nicht scharf abzuleiten sind. Sie ist jedoch gegeben, wie hier oben abgeleitet, aus den Zusammensetzungen der Punkte $P_1 - P_9$ der Kurven in Fig. 2. Diese sind in der folgenden Tabelle gegeben:

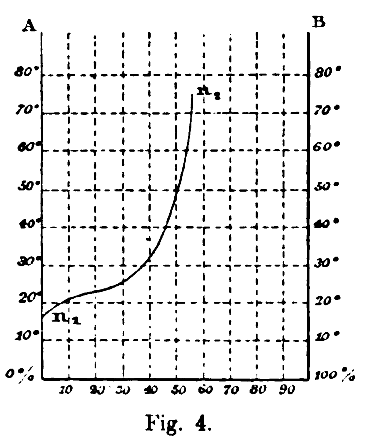


Fig. 4.

Tabelle 6.

Kurve der kritischen oder Minimumtemperaturen.

± 30 % Amin	± 70 % Wasser	0 % Alkohol
± 35	± 62	± 3
± 75	± 21·7	± 3·3
84	12·2	3·8
82	12·8	5·2

79 % Amin	14·2 % Wasser	6·8 % Alkohol
78	13·5	8·5
83	9·1	7·9
80	8·0	12·0

Ausser der Kurve der Minimumtemperatur hat man noch eine Kurve der Faltenpunkte, welche wie die Kurve *RK* in *K* (der kritische Punkt für das binäre System: Wasser—Amin) anfängt; diese Kurve ist in der Figur nicht gegeben, weil nur zwei Punkte (*K* und der Faltenpunkt der Binodalkurve bei 30·5°) annähernd bekannt sind.

c. Graphische Darstellung im Raume.

Nimmt man die Richtung senkrecht zur Ebene des Dreiecks als Temperaturaxe, so erhält man eine graphische Darstellung in einem Prisma, die sehr geeignet ist, um einen allgemeinen Überblick der Erscheinungen in diesem Systeme zu erhalten.

In Fig. 5 ist der zwischen ± 18 und 70° gelegene Teil dieses Prismas dargestellt. Die drei Seitenflächen des Prismas entsprechen den drei möglichen Kombinationen zweier Komponenten.

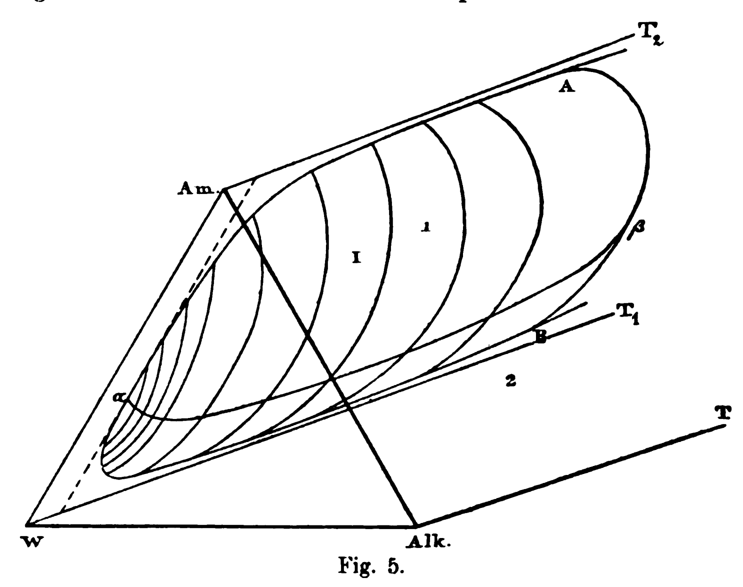


Fig. 5.

Die Kurve $A\alpha B$ auf der Seitenfläche $T_1 W Am T_2$ ist die Kurve $A'BC$ der Fig. 1 und giebt also die Gleichgewichte von Amin und Wasser an.

Die Fläche I wird gebildet durch die Zusammenfügung der Binodalkurven für aufeinanderfolgende Temperaturen von $\pm 18·7$ bis $\pm 70°$; sie

giebt die Zusammensetzungen der Flüssigkeitspaare an, welche miteinander im Gleichgewicht sein können. Die Faltenpunktskurve $\alpha\beta$ liegt auf dieser Fläche und teilt sie in zwei Teile; jeder Punkt des einen Teils ist bei derselben Temperatur mit einem bestimmten Punkte des anderen Teils konjugiert.

Legt man eine Ebene durch die Kante AmT_2, so ist für alle Punkte dieser Ebene das Verhältnis der Mengen Wasser und Alkohol dasselbe. Alle Gemische, die bei einer nämlichen Reihe der in der Tabelle 2 angegebenen Bestimmungen angewendet sind, entsprechen also auf einer solchen Ebene gelegenen Punkten. Die Punkte, die diese Gemische darstellen bei der Temperatur, wo zwei flüssige Phasen homogen werden, oder eine homogene Lösung sich in zwei Schichten trennt, geben Lösungen an, die mit einer zweiten flüssigen Phase im Gleichgewichte sein können, und liegen also auch auf der Fläche I. Deshalb liegen alle diese Punkte auf der Kurve, nach welcher die durch die Kante AmT_2 gelegte Ebene die Fläche I schneidet. Jede Reihe der in der Tabelle 2 gegebenen Bestimmungen lehrt also einen solchen Durchschnitt kennen.

Diese Durchschnitte sind nicht identisch mit den Kurven der Fig. 2, aber zwischen diesen und jenen besteht ein enger Zusammenhang. Aus einer Kurve der Fig. 2 kann man nämlich einen Durchschnitt der Fläche I erhalten, wenn man alle Ordinaten in einem bestimmten Verhältnisse verkleinert, wodurch jedoch der Charakter der Kurven nicht geändert wird.

Der von den Flächen I und T_1WAmT_2 umschlossene Raum (Raum 1) enthält die Punkte, welche die Komplexe zweier konjugierter Lösungen angeben. Der übrige Teil des Prismas (Raum 2) enthält die Punkte, welche homogene Lösungen angeben.

Die graphische Darstellung im Raume ist geeignet, um abzuleiten, welche Erscheinungen sich in verschiedenen Komplexen von Wasser, Alkohol und Amin bei Temperaturänderung zeigen werden. Dazu denke man sich aus dem Punkte des Dreiecks *W—Alk—Am*, der die Zusammensetzung des betreffenden Komplexes angiebt, eine Linie gezogen in der Richtung der Temperaturaxe. Die Punkte dieser Linie stellen den Komplex bei verschiedenen Temperaturen dar. Man kann nun zwei Fälle unterscheiden.

a. Diese Linie schneidet die Fläche I. Der Komplex bildet also erst eine homogene Lösung, und bei der Temperatur des Punktes, wo diese Linie die Fläche I schneidet, spaltet er sich in zwei Schichten.

b. Diese Linie schneidet diese Fläche I nicht. Die Linie liegt also ganz im Raume 2, und der Komplex bildet immer eine homogene Lösung.

IV. Das System: Amin—Wasser—Äther.

1. Frühere Untersuchungen.

Von den drei binären Systemen, welche das ternäre bilden, ist nur das System: Wasser—Äther am genauesten untersucht. Die Gleichgewichte, welche in diesem System auftreten können, können wir am besten an der Hand der Fig. 6 erklären. Im Quadrupelpunkte $B'B''$

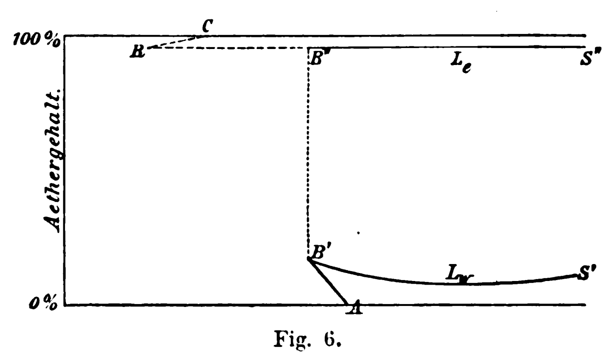


Fig. 6.

sind miteinander im Gleichgewichte die Phasen: Eis, L_e, L_w und Dampf (unter L_w verstehen wir die Schichten, welche das meiste Wasser, unter L_e diejenigen, welche am meisten Äther enthalten); die Zusammensetzung der Phase L_e wird bei der Temperatur dieses Quadrupelpunktes (Nernst [1]) — 3·853°) durch den Punkt B'', die der Phase L_w durch B' angegeben. Die Zusammensetzung B' ist von Nernst (l. c.) aus den Bestimmungen von Arrhenius [2]) extrapoliert worden. Vernachlässigen wir die Dampfphase, so ist die Umsetzung im Quadrupelpunkte bei Wärmeab- und -zufuhr:

$$\text{Eis} + L_e \rightleftarrows L_w.$$

Also gehen von diesem Quadrupelpunkte nach höheren Temperaturen die Gleichgewichte $L_e + L_w$ und Eis $+ L_w$, und nach niedrigeren Temperaturen die Gleichgewichte zwischen Eis und L_e.

Die Gleichgewichte zwischen den flüssigen Phasen sind von mehreren Experimentatoren untersucht [3]). Die Zusammensetzungen der gesättigten wässerigen Ätherlösungen L_e bei verschiedenen Temperaturen werden angegeben durch die Kurve $B''S''$, die der mit diesen konjugierten (mit Äther gesättigten) Wasserlösungen durch die Kurve $B'S'$. Sie enden

---

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 29 (1890).

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 495 (1888).

[3]) Die folgenden Experimentatoren haben Beiträge gegeben zur Kenntnis der Gleichgewichte $L_W + L_e$: Bouillay, Napier, Squibbs, Linebarger, Bödtker, Walker, Schuncke, Draper, Tolloczko, Alexejew und zuletzt Klobbie.

in $S'S''$ bei 201° (Kuenen und Robson[1]), wo L_e mit der Dampfphase identisch wird, m. a. W. wo der kritische Zustand eintritt.

In der Litteratur konnte ich keine Bestimmungen der Kurve $B'A$ (A liegt bei 0°), welche die Gleichgewichte Eis + L_w angiebt, finden. Vom kryohydratischen Punkte gehen nach niedrigeren Temperaturen die Gleichgewichte Eis + L_e, in Fig. 6 durch $B''R$ angegeben. Diese Kurve endet im unbekannten Punkte R, wo ein Hydrat — wenn es eins giebt[2]) — des Äthers oder fester Äther als feste Phase auftritt. Giebt es kein Ätherhydrat, so hat man noch die Gleichgewichte: fester Äther und Lösung, welche durch die Kurve RC angegeben werden und im Schmelzpunkte des Äthers C enden[3]). Im ternären System: Amin—Wasser—Äther sind mir keine Untersuchungen bekannt.

2. Die Binodalkurven oberhalb 0°.

Weil die kritische Mischungstemperatur von Wasser und Amin 18·7° ist, werden im ternären System die Binodalkurven oberhalb und unterhalb dieser Temperatur eine ganz andere Gestalt haben, weshalb ich sie gesondert besprechen werde. Oberhalb 18·7° werden bei einer bestimmten Temperatur die Zusammensetzungen der konjugierten Amin-Wasserlösungen in Fig. 7 angegeben, z. B. durch die Punkte A und C, die der konjugierten Äther-Wasserlösungen durch B und D. Wie ist nun die Gestalt der Binodalkurven?

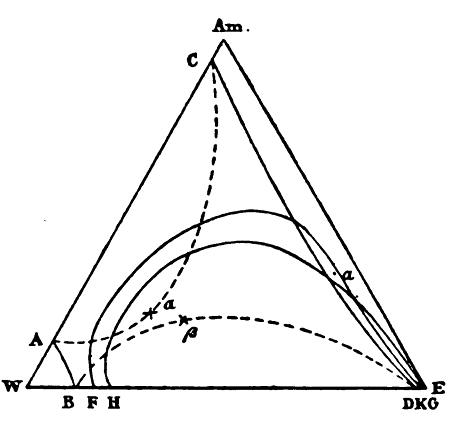


Fig. 7.

Schreinemakers hat schon drei Fälle experimentell gefunden:

1. Wie im System: Phenol—Wasser—Anilin; die Binodalkurve besteht aus zwei voneinander getrennten Zweigen AB und CD.

2. Die Binodalkurven sind voneinander getrennt wie $A\alpha C$ und $B\beta D$ im System: Wasser—Bernsteinsäurenitril—Alkohol.

3. Es können drei Flüssigkeitsphasen auftreten wie im System: Wasser—Bernsteinsäurenitril—Äther.

[1]) Diese Zeitschr. 28, 347 (1899).

[2]) Bis jetzt ist kein Ätherhydrat bekannt; Tanrets Untersuchungen: Compt. rend. 86, 766 sind nicht richtig erklärt; er hat kein Hydrat in Händen gehabt.

[3]) — 117·4° Olszewski, Monatshefte 5, 128.

Ich bestimmte die Binodalkurve bei 30·5° und fand die erste Form. Dazu brachte ich wechselnde Mengen der drei Komponenten zu einander, schüttelte diesen Komplex mehrere Stunden bei 30·5°, und wenn das Gleichgewicht sich hergestellt hatte, wurde von jeder Schicht eine kleine Menge abpipettiert und auf die Weise, wie in II. beschrieben, analysiert. In der folgenden Tabelle sind meine Bestimmungen gegeben.

Tabelle 7.

Binodalkurve bei 30·5°.

	Obere Schicht L_e			Untere Schicht L_w			Komplex		
Nr. der Analyse	% Amin	% Äther	% H_2O	% Amin	% Äther	% H_2O	% Amin	% Äther	% H_2O
1	0	98·7	1·3	0	5·0	95·0	—	—	—
2	24·4	72·8	2·8	—	—	—	—	—	—
3	47·5	49·0	3·5	2·5	3·1	94·4	26·8	28·4	44·8
4	54·8	41·6	3·6	2·9	2·8	94·3	28·3	22·1	49·6
5	77·8	19·0	3·2	4·5	1·2	94·3	43·4	10·2	46·4
6	96·5	0	3·5	6·0	0	94·0	—	—	—

In Fig. 7 ist *CD* der Zweig der oberen Schichten, *AB* die der unteren; sie wenden ihre konvexen Seiten einander zu.

Bei Temperaturerniedrigung nähern *A* und *C* sich, um bei 18·7° in einen Punkt zusammenzufallen. Die Punkte *B* und *D* dagegen verschieben sich nach dem Punkte *E*. Bei 18·7° wird also die Binodalkurve in zwei Punkten auf der Seite *WE* enden, jedoch die Seite *WAm* in einem Punkt berühren. Bei weiterer Temperaturerniedrigung erhält die Binodalkurve die Gestalt wie durch *FK* und *HG* in Fig. 7 angegeben. Meine Bestimmungen der Binodalkurven bei 12·4 und 0°, in der folgenden Tabelle gegeben, bestätigen dies.

Tabelle 8.

Binodalkurve bei 12·4°.

	Obere Schicht L_e			Untere Schicht L_w			Komplex		
Nr der Analyse	% Amin	% Äther	% H_2O	% Amin	% Äther	% H_2O	% Amin	% Äther	% H_2O
7	0	98·9	1·1	0	8·2	91·8	—	—	—
8	19·3	78·7	2·0	2·6	6·9	90·5	—	—	—
9	(31·9	62·6	5·5)	4·3	6·1	89·6	20·0	38·5	41·5
10	33·5	63·9	2·6	—	—	—	—	—	—
11	41·4	55·7	2·9	5·2	5·6	89·2	23·9	31·9	44·2
12	45·9	51·1	3·0	6·4	5·0	88·6	32·0	35·2	32·8
13	60·1	34·4	5·5	8·8	—	—	—	—	—
14	63·9	23·7	12·4	11·2	3·5	85·3	39·8	14·7	45·5
15	57·1	10·9	32·0	—	—	—	—	—	—
16	51·1	10·0	39·9	20·2	3·8	76·0	41·0	8·2	50·8

Binodalkurve bei 0°.

	Obere Schicht L_e			Untere Schicht L_W			Komplex		
Nr. der Analyse	% Amin	% Äther	% H_2O	% Amin	% Äther	% H_2O	% Amin	% Äther	% H_2O
17	0	99·0	1·0	0	12·1	87·9	—	—	—
18	9·5	88·7	1·8	2·2	10·7	87·1	—	—	—
19	23·2	73·5	3·3	4·9	9·4	85·7	—	—	—
20	37·6	57·6	4·8	8·3	8·6	83·1	—	—	—
21	47·7	39·4	12·9	15·1	8·3	76·6	32·2	24·3	43·5
22	46·4	30·4	23·2	23·7	11·5	64·8	34·2	20·4	45·4

In Fig. 7 geben die Zweige *AB* und *CD* schematisch die Binodalkurve bei 30·5° an, *FK* ist die Binodalkurve bei 12·4° und *HG* die bei 0°.

Was die Änderung der Lage der Binodalkurve bei Temperaturänderung anbetrifft, kann man, wie wir in der Einleitung gesehen haben, zwei Fälle unterscheiden, dass nämlich bei Temperaturänderung die verschiedenen Binodalkurven einander umkreisen oder einander schneiden.

Im ersten Fall findet also bei Temperaturänderung eine Verringerung oder Vergrösserung des heterogenen Gebietes statt, wie ich im System: Wasser—Alkohol—Triäthylamin fand, wo das heterogene Gebiet sich bei Temperaturerhöhung ausbreitet. Im zweiten Fall findet eine Verschiebung des heterogenen Gebietes statt. Diesem letzteren Fall begegnen wir in diesem Systeme.

Die Binodalkurven (unterhalb 18·7°) höherer Temperatur umkreisen diejenigen niedriger Temperatur nur teilweise; man sieht dies am besten in der Fig. 7. Weil der Äthergehalt der konjugierten Wasser-Ätherschichten bei Temperaturerhöhung kleiner wird, begegnet man in Fig. 7, von *W* nach *E* gehend, erst den Endpunkten der Binodalkurven höherer Temperatur und nachher denjenigen niedriger Temperaturen; dieselbe Folge hat man bei den anderen Endpunkten der Binodalkurve in der Nähe von *E*. Daraus folgt, dass die Binodalkurven verschiedener Temperaturen einander schneiden müssen; die Bestimmung der Binodalkurven bei 0 und 12·4° lehrten, dass diese Schnittpunkte nahe der Seite *AmE* liegen; also umkreisen die Binodalkurven unterhalb 18·7° einander im wässerigen Gebiete und schneiden sich im ätherischen Gebiete.

Oberhalb 18·7° sind die Binodalkurven, wie wir gesehen haben, in zwei Äste getrennt, wie z. B. bei 30·5° in *AB* und *CD*.

AB giebt stets die Zusammensetzung der unteren, *CD* die der oberen Schichten an. Die Äste der unteren Schichten verschiedener Temperaturen schneiden einander nicht; die Äste der oberen Schichten schneiden einander. Dies geht schon daraus hervor, dass man auf der

Seite *WAm* von *W* nach *Am* gehend im wässerigen Gebiete erst den Endpunkten der Äste höherer und dann niedrigerer Temperaturen begegnet, während bei derselben Bewegung auf der Seite *WE* diese Aufeinanderfolge dieselbe ist. Im ätherischen Gebiete, also im Gebiete der oberen Schichten ist die Aufeinanderfolge der Endpunkte bei der Bewegung von *W* nach *Am* und *E* nicht dieselbe, sondern einander entgegengesetzt. Also müssen die Äste der oberen Schichten einander schneiden.

Alle Teile der Binodalkurven, welche die oberen Schichten angeben, schneiden einander. Die Schnittpunkte sind beschwerlich durch Analyse zu finden, weil die Binodalkurven im ätherischen Gebiete einander so nahe liegen. Besser kann man sich orientieren, wenn man untersucht, wie die konjugierten Schichten sich bei Temperaturänderung verhalten. Hat man nämlich einen Komplex in zwei Schichten getrennt, dann werden die drei Punkte, welche die Zusammensetzungen des Komplexes und dieser zwei Schichten angeben, auf einer Geraden liegen. Ändert man die Temperatur, und trüben sich die Schichten, dann werden die Zusammensetzungen dieser neuen Schichten bei Annäherung auf der Verlängerung dieser Geraden liegen; bleiben sie jedoch klar, dann nähern diese Punkte sich einander. Also werden im Falle, dass die Schichten bei Erwärmung sich trüben, die Binodalkurven höherer Temperatur ausserhalb jener niedriger Temperatur liegen, und das entgegengesetzte findet statt, wenn die beiden Schichten klar bleiben. Bei Temperaturerhöhung fand ich, dass die unteren Schichten immer sich trübten, bei Temperaturerniedrigung klar blieben. In der folgenden Tabelle habe ich einige Beobachtungen einiger oberen Schichten bei Temperaturänderung gegeben.

Nummer der oberen Schicht aus den Tabellen 7 und 8:								
3	von	30·5°	bei	Erwärmung	klar,	bei	Abkühlung	schwache Opalisation,
4	„	„	„	„	trübe,	„	„	klar,
5	„	„	„	„	klar,	„	„	trübe,
12	„	12·4°	„	„	trübe,	„	„	klar,
13	„	„	„	„	„	„	„	„
14	„	„	„	„	„	„	„	„
16	„	„	„	„	„	„	„	„
18	„	0°	„	„	klar,	„	„	trübe,
19	von 0°—20° bei Erwärmung Opalisation, bei weiterer Erwärmung von + 20° klar.							
20	von 0° bei Erwärmung trübe, bei Abkühlung klar.							

Mit Hilfe dieser wenigen Beobachtungen kann man die Aufeinanderfolge vieler Binodalkurven finden, was ich dem Leser überlasse.

Die Verschiebung des heterogenen Gebietes giebt Anlass zu wichtigen Erscheinungen. Der z. B. in Fig. 7 durch den Punkt *a* angegebene



Komplex bildet bei 0° eine homogene Lösung, bei 12·4° ist er in zwei Schichten getrennt und bildet bei 30·5° wiederum eine homogene Lösung, weil *a* im ersten und im dritten Fall im homogenen, im zweiten Falle im heterogenen Gebiet für die entsprechenden Temperaturen liegt. Diese Lösung, welche bei 0° klar ist, wird also bei Erwärmung unterhalb 12·4° schon trübe, und wird bei weiterer Erwärmung wieder klar.

Zum Schluss habe ich auf dieselbe Weise wie früher, mit Hilfe der hierunter berechneten Teilungskoëffizienten, die Zusammensetzungen der Faltenpunkte für die Binodalkurven bei 0 und 12·4° (die Kurve bei 30·5° hat keinen Faltenpunkt) graphisch abgeleitet:

Analyse	$C^{e}_{am} \over w$	$C^{e}_{e} \over w$
	Bei 12·4°.	
7	—	12·1
8	7·4	11·4
9, 10	7·8	10·5
11	7·9	9·9
12	7·2	10·2
13	6·8	—
14	5·7	6·8
15	—	—
16	2·5	2·6
	Bei 0°.	
17	—	8·2
18	4·3	8·3
19	4·7	7·8
20	4·5	6·7
21	3·2	4·8
22	2·0	2·7

woraus die Zusammensetzungen der Faltenpunkte:

bei 12·4°: ± 36·0% Amin, ± 6·0% Äther, ± 48% Wasser,
„ 0 °: ± 33·0 „ ± 24·0 „ ± 43 „ .

3. Die Quadrupelkurve: Eis + L_w + L_e + D.

Im binären System Wasser—Äther liegt die kryohydratische Temperatur bei — 3·8°; man hat bei dieser Temperatur — wenn wir die Dampfphase vernachlässigen — das Gleichgewicht: Eis + L_w + L_e. Fügt man eine dritte Substanz — in diesem Falle Amin — hinzu, dann wird dieser Quadrupelpunkt eine Quadrupelkurve, mit anderen Worten: das System Eis + L_w + L_e — in welchem die flüssigen Phasen jetzt die

drei Komponenten enthalten — ist nicht nur bei einer Temperatur, sondern bei einer ganzen Reihe Temperaturen möglich.

Läuft diese Quadrupelkurve von $-3 \cdot 8^0$ nach höheren oder niedrigeren Temperaturen? Theoretisch ist der Einfluss eines dritten Körpers auf die Übergangstemperatur eines Systems mit einer festen und zwei flüssigen Phasen bekannt.

Sei A die feste Komponente und die Zusammensetzung der Schicht L_1: auf 1 Mol. B x_1 Mol. A, y_1 Mol. C, und die der Schicht L_2: auf 1 Mol. B x_2 Mol. A, y_2 Mol. C.

Sei $x_2 > x_1$, dann wird L_2, welche am meisten A enthält, in Beziehung zu A, die konzentrierte Schicht und L_1 die verdünnte Schicht genannt. Sind y_1 und y_2 sehr klein, dann hat man, wie Lorentz[1]) und Schreinemakers[2]) feststellten, die Formel: $\frac{dT}{dy} = \frac{RT^2}{Q}\left(1 - \frac{y_2}{y_1}\right)$; worin R die Gaskonstante und Q die bei der Reaktion im Quadrupelpunkte nötige Wärme ist. In meinem Falle ist diese Reaktion:

$$\text{Eis} + L_e \rightleftarrows L_w.$$

Die Umsetzungswärme ist hier positiv.

Die Temperatur der Quadrupelkurve entlang wird vom Quadrupelpunkte steigen oder fallen, wenn $y_2 < y_1$ oder $y_2 > y_1$ ist. Nennt man die Menge der Moleküle C, welche auf einem Molekül B anwesend ist, die Löslichkeit der Komponente C, dann hat man die folgende Regel: In einem binären System wird, durch Zusatz eines dritten Körpers, die Übergangstemperatur erhöht, wenn dieser löslicher ist in der verdünnten Schicht; sie wird erniedrigt, wenn dieser Körper löslicher ist in der konzentrierten Schicht. In meinem Fall ist zu beobachten, dass Eis die feste Phase und also L_w die konzentrierte, L_e die verdünnte Schicht ist.

Meine Beobachtungen stellten fest, dass vom Quadrupelpunkte $-3 \cdot 8^0$ die Quadrupelkurve sich fortsetzt nach niedrigeren Temperaturen, und dass sie nur möglich ist zwischen den Temperaturgrenzen $-3 \cdot 8$ und $-5 \cdot 55^0$. Die dritte Komponente, das Amin, löst sich nämlich mehr in der wässerigen Schicht L_w als in der ätherischen Schicht L_e, wie das folgende Beispiel lehrt. Bei $-4 \cdot 9^0$ fand ich für die Zusammensetzungen der beiden Schichten, welche mit Eis im Gleichgewicht waren:

für L_e :	27·8% Amin,	68·2% Äther,	4·0% Wasser,
für L_w :	7·4% „	9·9% „	82·7% „

Weil Eis die feste Komponente ist, müssen wir unter die Löslichkeit des Amins verstehen: die Menge Moleküle Amin auf 1 Mol. Äther. Für

[1]) Diese Zeitschr. 25, 332 (1898). [2]) Diese Zeitschr. 25, 331 (1898).



L_e finden wir $\frac{27 \cdot 8}{101}$ Mol. Amin auf $\frac{68 \cdot 2}{74}$ Mol. Äther oder 0·29 Mol. Amin auf 1 Mol. Äther; für L_w finden wir auf dieselbe Weise 0·54 Mol. Amin auf 1 Mol. Äther; also löst das Amin sich mehr in der wässerigen oder konzentrierten Schicht L_w, und die Übergangstemperatur wird erniedrigt, ganz wie die Theorie es vorher sagt.

Die Punkte der Quadrupelkurve wurden auf die folgende Weise bestimmt: Ein Komplex der drei Komponenten wurde in einem Kältegemisch abgekühlt, und wenn das Eis sich nicht abschied, wurden einige Kryställchen gesät und die Temperatur beobachtet, bis das eingesetzte Thermometer stieg. Ein zweites Mal wurde derselbe Komplex einige Zehntelgrade unter die letztere Temperatur abgekühlt und aufs neue ein Eiskryställchen gesät. Wenn das Thermometer nicht mehr stieg, die Eisabsetzung sehr klein war, und die Schichten sich vollkommen getrennt hatten, wurde von jeder Schicht eine kleine Menge genommen und analysiert. Bei dieser Methode ist also die Temperatur, bei welcher man bestimmt, abhängig vom Komplex, welchen man nimmt. In der folgenden Tabelle sind meine Bestimmungen angeführt.

Tabelle 9.

Quadrupelkurve.

Nr. der Analyse	Komplex			Obere Schicht L_c			Untere Schicht L_w			Temperatur
	% Amin	% Äther	% H_2O	% Amin	% Äther	% H_2O	% Amin	% Äther	% H_2O	
1	—	—	—	0	99·0	1·0	0	12·6	87·4	— 3·8°
2	—	—	—	23·7	73·8	2·5	5·7	10·5	83·8	— 4·7
3	18·7	41·5	39·8	27·8	68·2	4·0	7·4	9·9	82·7	— 4·9
4	27·0	23·1	49·9	43·6	44·9	11·5	17·6	11·8	70·6	— 5·3[1]
5	35·7	26·4	37·9	40·2	32·5	27·3	31·2	19·2	49·6	— 5·5

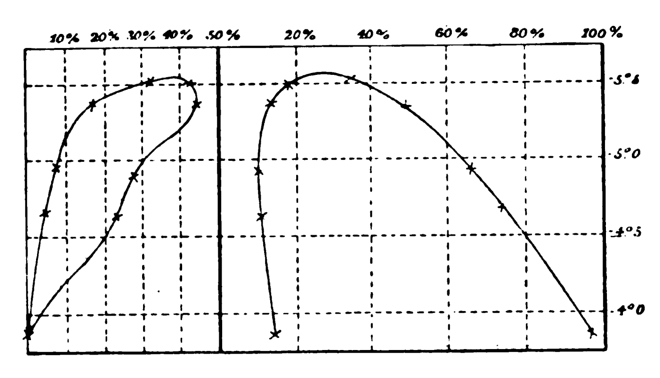


Fig. 8.

Diese Quadrupelkurve kann man auf verschiedene Weise darstellen, z. B. im Dreieck wie in Fig. 9, wo diese Kurve ***aPb*** ist, oder in einem Prisma, wie die Kurve ***GWM*** in Fig. 15. Später werde ich beide Kurven besprechen. Genauer wird sie graphisch dargestellt in Fig. 8. In dieser Figur ist die Temperatur als Ordinate eingetragen; die Abscissen geben im rechten Teil den Äthergehalt, im linken Teil den Amingehalt der konjugierten Schichten an. Man sieht, dass in beiden Teilen durch die gefundenen Punkte eine regelmässig verlaufende Kurve gezeichnet werden kann, die bei $\pm -5.55^{\circ}$ ein Minimum zeigt. Beim letzten Punkte werden die Zusammensetzungen der konjugierten Schichten identisch, und aus der Figur lässt sich die Zusammensetzung dieser kritischen Phase ableiten. Sie ist: $\pm 35\,\%$ Amin, $\pm 25\,\%$ Äther und $40\,\%$ Wasser.

4. Die Isothermen unterhalb 0°.

Auf der projektierten Quadrupelkurve ***aPb*** in Fig. 9 stellt ***P*** die Zusammensetzung der kritischen Phase dar, welche bei -5.55° im Gleichgewicht sein kann mit Eis; der Zweig ***aP*** giebt die Zusammensetzungen der wässerigen Schichten L_w, welche mit den konjugierten ätherischen Schichten L_e, deren Zusammensetzungen durch die Punkte des Zweiges ***bP*** angegeben wurden und mit Eis im Gleichgewicht sein können.

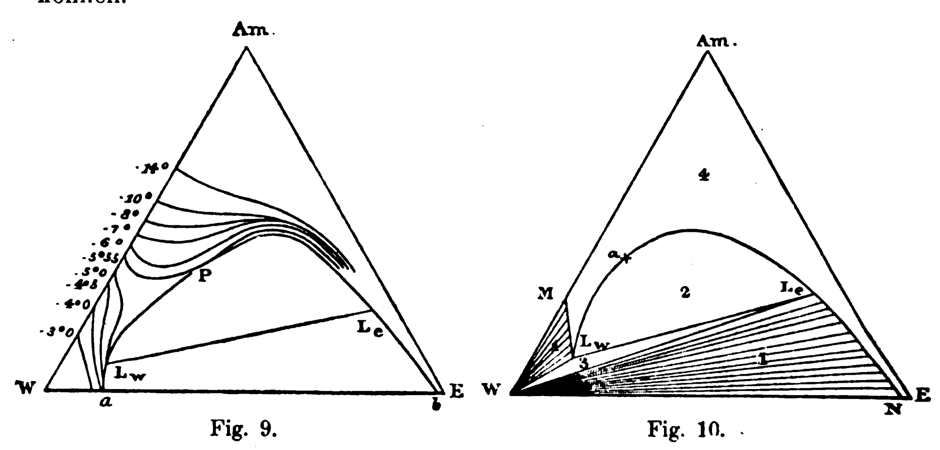


Fig. 9. Fig. 10.

Betrachten wir nun eine Isotherme bestimmter Temperatur, und nehmen wir z. B. -4.5°. Bei dieser Temperatur ist eine bestimmte Flüssigkeit L_w des Zweiges ***aP*** mit einer bestimmten Flüssigkeit L_e des Zweiges ***bP*** und mit Eis im Gleichgewicht. Um bei -4.5° die Zusammensetzungen L_w und L_e zu finden, errichten wir in Fig. 8 auf der

Temperaturaxe senkrecht eine Linie bei dieser Temperatur, dann bekommen wir vier Schnittpunkte, welche den Amin- und Äthergehalt dieser konjugierten Schichten angeben.

Diese Zusammensetzungen sind auf der Isotherme für — 4·5° in Fig. 10 durch die Punkte L_w und L_e angegeben. Die Isotherme wird gebildet durch die Kurven ML_w, $L_w a L_e$ und $L_e N$, welche in L_w und L_e einander schneiden. Die Kurven ML_w und $L_e N$ geben die Lösungen an, welche mit Eis im Gleichgewicht sind, $L_w a L_e$ ist die Binodalkurve mit dem Faltenpunkt a; Lösungen des Zweiges aL_w sind also konjugiert mit denen des Zweiges aL_e. Diese Binodalkurve endet nicht in diesen Punkten L_w und L_e, sondern sie setzt sich jenseits dieser Punkte fort. Diese Teile der Kurve entsprechen weniger stabilen Lösungen, und weil sie wahrscheinlich dieselbe Form haben wie die Binodalkurven oberhalb 0°, habe ich dieselbe nicht näher untersucht.

Die Punkte M und N geben die Lösungen an, welche mit Eis im Gleichgewichte sind, die Lösung M enthält jedoch nur Amin und Wasser, die Lösung N nur Äther und Wasser. Die Punkte L_w und L_e — Punkte der Quadrupelkurve — geben die Lösungen an, welche untereinander und mit Eis im Gleichgewicht sein können.

Verbindet man L_w mit L_e und beide Punkte mit W, dann teilen die Isothermen und die Geraden WL_w und WL_e das Dreieck in fünf abgeschlossene Felder. Dem Leser überlasse ich abzuleiten, auf welche Weise die Komplexe, welche durch Punkte in diesen Feldern angegeben werden, in die verschiedenen Phasen getrennt werden.

Welche Form besitzen die Isothermen bei anderen Temperaturen? Bei Temperaturerniedrigung verschieben sich in Fig. 10 die Punkte M, L_w, L_e und N; die Punkte L_w und L_e durchlaufen die Zweige aP und bP aus Fig. 9 und fallen bei — 5·55° in P aufeinander; die Punkte M und N verschieben sich die Seiten WAm und WE entlang und entfernen sich vom Punkte W. Bei Temperaturen unterhalb — 5·55° ist also das heterogene Gebiet verschwunden, und hat die Isotherme eine Form angenommen, wie in Fig. 12. Die Kurve MN giebt die Lösungen an, welche nur im Gleichgewicht sind mit Eis.

Bei Temperatursteigerung bewegen sich die Punkte in entgegengesetzter Richtung; L_w und L_e nähern sich der Seite WE und fallen bei — 3·8° darauf. Bei Temperaturen zwischen — 3·8 und 0° bekommt man Isothermen wie in Fig. 11 schematisch gezeichnet. In diesen Isothermen giebt MN die Lösungen an, welche mit Eis im Gleichgewicht sind; die Binodalkurve $L_w a L_e$ die miteinander konjugierten Lösungen. Die Punkte M und N haben hier dieselbe Bedeutung wie in Fig. 10.

L_w und L_e sind konjugierte Lösungen, welche hier nicht mit Eis im Gleichgewicht sind.

Unterhalb 0° hat man also Isothermen, welche — so weit meine Untersuchungen sich ausdehnten — aus drei Typen bestehen und in den Figg. 10, 11 und 12 schematisch gezeichnet sind.

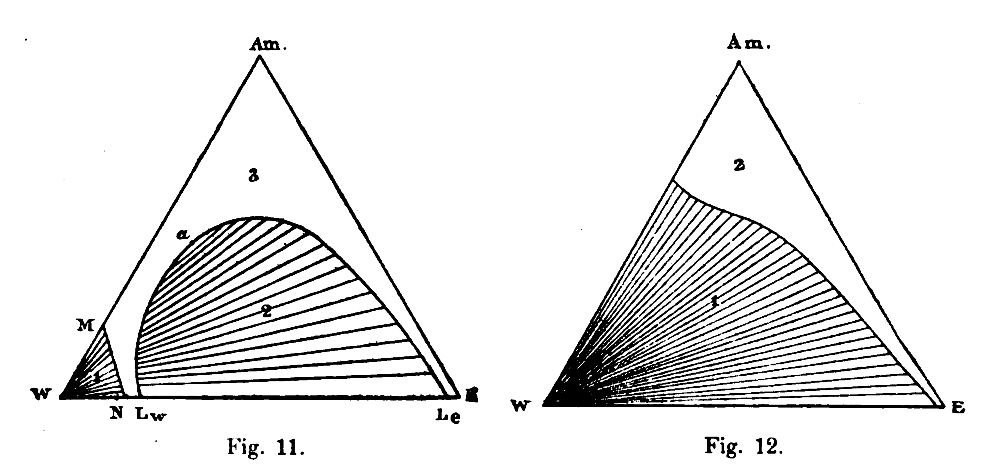


Fig. 11. Fig. 12.

Zur Bestimmung der Eiskurven (Kurven, welche die Lösungen angeben, welche mit Eis im Gleichgewicht sind) arbeitete ich auf folgende Weise: Einem abgewogenen Komplex von Äther und Amin wurden nacheinander verschiedene Quantitäten Wasser zugefügt. Jedesmal wurde ein solcher Komplex, welcher die drei Komponenten enthielt, abgekühlt und auf die mehrfach beschriebene Weise die Temperatur bestimmt, wobei das Eis auskrystallisierte.

Diese Bestimmungen stellte ich an, ausgehend von Gemischen mit verschiedenem Anfangsverhältnisse zwischen Amin und Äther.

In der nebenstehenden Tabelle sind diese Bestimmungen gegeben; am Anfang jeder Reihe der Beobachtungen ist das Mischungsverhältnis zwischen Amin und Äther, von welchem ich ausging, gegeben.

Graphisch habe ich diese Bestimmungen in Fig. 13 dargestellt; die beobachtete Temperatur ist als Abscisse, der Wassergehalt in Prozenten des Ganzen als Ordinate aufgetragen. Die Kurven VI—VIII verlaufen nicht kontinuierlich, weil sie ein Gebiet durchschneiden, wo nicht ein, sondern zwei Flüssigkeiten im Gleichgewicht mit Eis sein können. Betrachten wir dies etwas näher mit der Kurve VII, wo alle Lösungen dasselbe Verhältnis besitzen zwischen Äther und Amin, nämlich 45·7 : 54·3. Sie geht aus von 9·7 % Wasser bei — 13·1° und kommt bei Wasserzusatz in einen Punkt *a* (± 27 % Wasser, — 5·5°), wo eine zweite

Tabelle 10.

Anfangsverhältnis zwischen Amin und Äther	Reihe I		Reihe II		Reihe III		Reihe IV		Reihe V		Reihe VI		Reihe VII		Reihe VIII	
	0% Äther		5·9% Äther 94·1% Amin		14·5% Äther 85·5% Amin		26·3% Äther 73·7% Amin		33·3% Äther 66·7% Amin		40·8% Äther 59·2% Amin		45·7% Äther 54·3% Amin		52·1% Äther 47·9% Amin	
	% H_2O	Temp.	% H_2O	Temp.	% H_2O	Temp.	% H_2O	Temp.	% H_2O	Temp.	% H_2O	Temp.	% H_2O	Temp.	% H_2O	Temp.
	Siehe die Tabelle 1		32·7	— 15·74	30·1	— 14·2	25·9	— 12·8	9·7	?	12·4	— 13·8	9·7	— 13·1	6·6	— 14·6
			36·0	— 12·25	36·8	— 10·4	37·3	— 8·1	17·4	— 14·8	13·0	— 13·4	13·1	— 9·7	7·1	— 12·2
			39·0	— 11·2	43·1	— 8·1—8·0	45·7	— 6·4	24·4	— 9·8	16·6	— 11·1	15·7	— 6·9	10·0	— 7·7
			42·3	— 9·5	47·5	— 7·1	50·9	— 5·9	32·0	— 7·4	24·4	— 6·95	18·1	— 6·35	+ 11·0	— 5·3 [2]
			45·0	— 8·4	51·7	— 6·4	58·8	— 5·6	43·8	— 6·1	26·2	— 6·5	21·5	— 5·8	+ 79·5	— 5·05 [2]
			49·0	— 7·4	55·0	— 5·95	67·0	— 5·15	47·9	— 5·8	33·7	— 5·8—5·75	+ 27	— 5·5 [2]	84·1	— 4·4
			52·2	— 6·75	58·3	— 5·6	70·7	— 5·1	51·8	— 5·7	39·5	— 5·6	+ 74	— 5·25 [2]	85·7	— 3·85
			57·3	— 5·8	62·6	— 5·3	75·5	— 4·8	55·4	— 5·55	—	— [1]			86·9	— 3·4
			62·8	— 5·3	68·1	— 5·0	78·9	— 4·5	58·8	— 5·4	+ 73·5	— 5·3 [2]			89·4	— 2·65
			67·5	— 4·85	73·9	— 4·6	85·4	— 3·5	64·8	— 5·3	85·9	— 3·7			93·4	— 1·65
			71·3	— 4·6	78·0	— 4·3	91·1	— 2·05—2·0	68·4	— 5·25	87·6	— 3·1				
			74·2	— 4·35	80·9	— 4·05	93·2	— 1·5	75·4	— 5·05	89·2	— 2·55				
			79·1	— 4·0	83·7	— 3·7	94·9	— 1·05	78·8	— 4·7	93·2	— 1·7				
			82·0	— 3·75					88·8	— 2·7						
			88·2	— 2·65												
			91·4	— 1·85												
			93·7	— 1·35												

[1]) Unbekannter Endpunkt.

[2]) Endpunkt.

Diese Endpunkte sind nicht bestimmt, sondern graphisch auf die beschriebene Weise interpoliert.

Flüssigkeit auftritt. Setzt man in *a* die Wasserzufügung fort, dann wird diese zweite Schicht grösser und grösser, bis bei einem Gehalt von $\pm$ 74 % Wasser die erste Schicht ganz verschwunden und die zweite allein übrig geblieben ist (Punkt *b*: $\pm$ 74 % Wasser, — 5·25°).

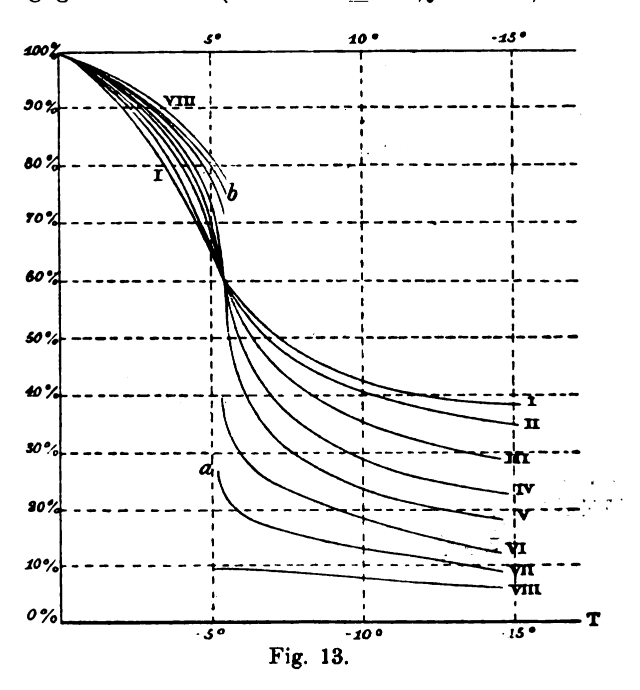


Fig. 13.

Vom Punkte *b* läuft die Kurve bei Wasserzusatz nach dem Punkte 100 % Wasser, 0°. Das Gebiet zwischen den Endpunkten *a* und *b* hat also für diese Eiskurve keine Bedeutung, weil in diesem Gebiete nur zwei Flüssigkeitsphasen und Eis miteinander existenzfähig sind. Gleiches gilt für die Kurven VI und VIII. Die Endpunkte dieser drei Kurven, wie *a* und *b*, sind nicht beobachtet, sondern graphisch interpoliert aus der Fig. 14. Die Kurve dieser Figur ist abgeleitet aus den in der Tabelle 9 gegebenen Bestimmungen der Quadrupelkurve.

Aus diesen Bestimmungen ist für jede Schicht der Amingehalt berechnet, ausgedrückt in 100 Teilen (Amin + Äther). Diese sind:

% Amin auf 100 Teile (Amin + Äther).

Obere Schicht	Untere Schicht	Temperatur
0	0	— 3·8°
24·3	35·1	— 4·7
28·9	42·7	— 4·9
49·2	59·8	— 5·3[2]
55·2	61·7	— 5·5

Mit Hilfe dieser Kurve sind die Endpunkte der Kurven VI—VIII in Fig. 13 abgeleitet. Nehmen wir z. B. die Kurve VII. Für alle Lösungen dieser Kurve war das Verhältnis zwischen Amin und Äther 54·3 : 45·7. Man sucht in Fig. 14 die zwei Temperaturen, wo die Lösungen dasselbe Verhältnis zwischen Amin und Äther besitzen; diese sind — 5·5 und — 5·25°, die Temperaturen der gefragten Endpunkte. In Fig. 8 leitet man nun bei diesen Temperaturen die Zusammensetzung dieser Lösung ab, ausgedrückt in 100 Teilen der drei Komponenten zusammen. Nur muss man bei dieser Ableitung in Fig. 8 genau betrachten, welche der zwei konjugierten Flüssigkeitsphasen als Endpunkt zu betrachten ist.

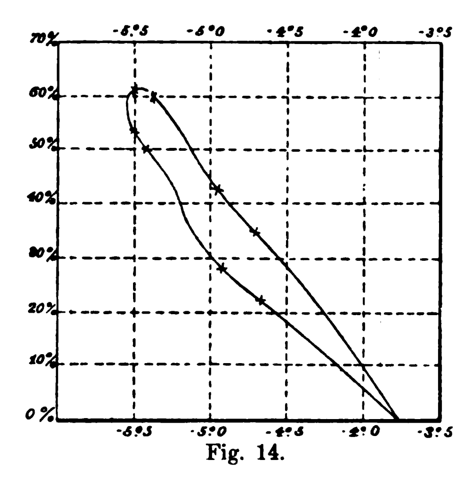


Fig. 14.

Fig. 14 giebt darauf Antwort. So finden wir, dass die Temperatur — 5·5° zu der Schicht L_w, die Temperatur — 5·25° zu der Schicht L_e gehört, also müssen diese Schichten in Fig. 8 abgelesen werden.

Alle Eiskurven können wir jetzt aus der Fig. 13 ableiten; man hat nur bei der bestimmten Temperatur, wobei man die Kurve kennen will, die Schnittpunkte der Geraden, welche senkrecht auf der Temperaturaxe steht, mit den acht Kurven zu suchen. In der folgenden Tabelle sind die Zusammensetzungen dieser Lösungen, welche mit Eis im Gleichgewicht sein können, nur für einige Temperaturen berechnet, und diese Kurven sind in Fig. 9 teilweise gezeichnet.

Tabelle 11.

Lösungen im Gleichgewichte mit Eis.

Temp.	°/₀ Amin	°/₀ Äther	°/₀ Wasser	Temp.	°/₀ Amin	°/₀ Äther	°/₀ Wasser
— 3·0°	15·0	0	85·0	— 4·0°	26·0	0	74·0
	13·5	0·9	85·6		22·5	1·5	76·0
	11·6	2·0	86·4		17·8	3·0	79·2
	9·8	3·6	86·6		13·5	4·9	81·6
	8·6	4·4	87·0		11·7	5·9	82·4
	7·5	5·3	87·2		9·6	6·8	83·6
	6·7	5·7	87·6		8·7	7·3	84·0
	5·7	6·3	88·0		7·4	8·1	84·5
	0	±11·0	±89·0		2·2	11·8	86·0

Temp.	% Amin	% Äther	% Wasser	Temp.	% Amin	% Äther	% Wasser
— 4·5°	32·0	0	68·0	— 5·0°	37·2	0	62·8
	28·6	1·8	69·6		33·8	2·2	64·0
	23·1	3·9	73·0		30·2	5·2	64·6
	16·8	6·0	77·2		25·0	9·0	66·0
	13·8	7·0	79·2		19·3	9·7	71·0
	11·3	7·9	80·8		14·7	10·1	75·2
	10·0	8·4	81·6		12·4	10·4	67·2
	8·4	9·2	82·4		—	—	—
	6·2	10·4	83·4		—	—	—
— 5·5°	41·6	0	58·4	— 6°	44·8	0	55·2
	39·5	2·5	58·0		42·5	2·7	54·8
	36·3	6·2	57·5		40·3	6·9	52·8
	32·4	11·6	56·0		38·6	13·8	47·6
	32·2	16·2	51·6		38·9	19·5	41·6
	37·8	26·2	36·0		42·4	29·2	28·4
	42·1	35·5	22·4		43·8	37·0	19·2
	42·5	46·3	11·2		42·6	46·4	11·0
— 7·0°	49·5	0	50·5	— 8·0°	53·0	0	47·0
	47·4	3·0	49·6		51·0	3·2	45·8
	45·3	7·7	47·0		49·0	8·4	42·6
	43·3	15·5	41·2		46·4	16·6	37·0
	44·5	22·3	33·2		47·6	23·8	28·6
	45·1	31·1	23·8		46·4	32·1	21·5
	45·2	38·2	16·6		46·1	38·9	15·0
	42·9	46·7	10·4		43·1	46·9	10·0
— 10·0°	58·0	0	42·0	— 12·0°	61·5	0	38·5
	55·9	3·5	40·6		59·3	3·7	37·0
	53·7	9·1	37·2		57·1	9·7	33·2
	51·0	18·2	30·8		53·9	19·3	26·8
	50·8	25·4	23·8		52·8	26·4	20·8
	48·6	33·6	17·8		50·6	34·9	14·5
	47·5	40·1	12·4		48·6	41.0	10·4
	43·9	47·7	8·4		44·4	48·4	7·2

Temp.	% Amin	% Äther	% Wasser
— 14·0°	63·6	0	36·4
	61·7	3·9	34·4
	58·3	9·9	31·8
	55·8	20·0	24·2
	54·7	27·3	18·0
	52·2	36·0	11·8
	—	—	—
	44·7	48·7	6·6

5. Graphische Darstellung im Raume.

Auf dieselbe Weise wie beim vorigen Systeme habe ich die erhaltenen Resultate graphisch in einem Prisma dargestellt. In Fig. 15

ist der zwischen — 14 und + 30° gelegene Teil[1]) dieses Prismas gezeichnet.

Die drei Seitenflächen des Prismas entsprechen den drei möglichen Kombinationen zweier Komponenten. Die Kurve *ABC* auf der Seiten-

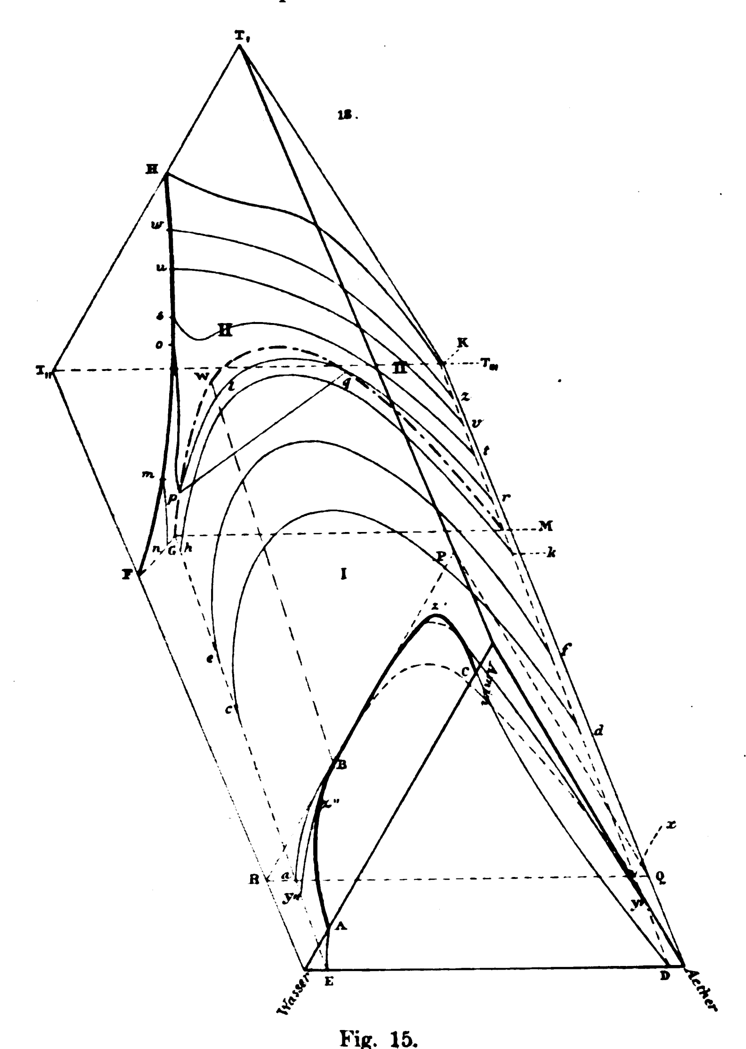


Fig. 15.

fläche [Wasser—Amin—$T,$—$T,,$] giebt die Gleichgewichte an zwischen den Flüssigkeitsphasen im System: Amin—Wasser, und Kurve *FH* die

[1]) Obgleich die Temperaturverhältnisse nicht der Wahrheit entsprechend gezeichnet sind (z. B. die Entfernung von *R* bis *F* ist 18°, die von *R* bis Wasser ist 12°, schadet dies nicht für die Einsicht der Erscheinungen.

Lösungen dieser Komponenten, welche mit Eis im Gleichgewicht sein können. Auf der Grundfläche [Wasser—Äther—$T_{,,}$—$T_{,,,}$] ist die Figur ***FGEKMD*** punktiert, sie ist dieselbe als in Fig. 6. Alle Gleichgewichte zwischen den drei Komponenten und oben genannten Temperaturgrenzen werden dargestellt von den Flächen I, II und der Kurve *GWM* (angegeben durch —·—). Die Fläche I (*ABCDMWGE*) können wir die Trennungsfläche nennen, weil sie die Zusammensetzungen der miteinander konjugierten Flüssigkeitsphasen angiebt. Diese Fläche dehnt sich aus von — 5·55° bis an die höchste der untersuchten Temperaturen + 30·5°.

Schneidet man das Prisma durch Ebenen senkrecht zur Temperaturaxe, dann erhält man die verschiedenen Isothermen, z. B. ***hk*** ist die Isotherme (Binodalkurve) für eine Temperatur zwischen 0 und — 3·8°, *ef* für + 8°, *cd* für + 12° und *aBx* für + 18·7°. Aus den zwei Zweigen *AE* und *CD* ist die Binodalkurve bei + 30·5° aus der Tabelle 7 bekannt. Die Binodalkurve *aBx* muss im Punkte *B*, welcher die Zusammensetzung der kritischen Lösung von Amin und Wasser angiebt, die Seite ***PR*** des gleichseitigen Dreiecks *RRQ* berühren. Einige Zehntelgrade oberhalb dieser kritischen Temperatur ist die Isotherme $z_{,}y_{,}$ und $z_{,,}y_{,,}$ gezeichnet. Diese Trennung der Binodalkurve in zwei Zweige ist also (oberhalb der Temperatur + 18·7°) so plötzlich eingetreten, dass bei + 19·0° die Isotherme schon eine Form hat wie *CD* und *AE*. Oberhalb 18·7° trennt die Fläche I sich also in zwei Flächen *BxDC* und *BAEa*; sie ruht unterhalb 18·7° nur auf der Seitenfläche [Wasser—Äther—$T_{,,}$—$T_{,,,}$], oberhalb dieser Temperatur ausserdem auf der Seitenfläche: [Wasser—Amin—$T_{,}$—$T_{,,}$].

Die Fläche II (***FHKMWGF***) giebt von 0° (Punkt *F*) bis an die niedrigste Temperatur (— 14°) die Zusammensetzungen der Lösungen an, welche mit Eis im Gleichgewicht sein können. Ebenso sind hier einige Durchschnitte senkrecht auf der Temperaturaxe angebracht. Für eine Temperatur zwischen 0 und — 3·8° stellt ***mn*** die Eiskurve vor: ***hk*** die Binodalkurve für dieselbe Temperatur, welche schon besprochen ist; *st* eine Eiskurve für + — 6°, *HK* für — 14° u. s. w. Die Fläche I wird von der Fläche II geschnitten nach der Kurve *GWM*. Die konjugierten Flüssigkeitsphasen im Gleichgewicht mit Eis werden dargestellt von den Paaren konjugierter Punkte, auf den Zweigen *GW* und *WM* dieser Quadrupelkurve gelegen. Der Minimumtemperaturpunkt *W* giebt die Zusammensetzung der kritischen Phase an.

Die Isothermen zwischen — 3·8 und — 5·55° liegen auf den Flächen I und II, z. B. für — 4·5° die Kurve *oplqr*, welche Isotherme mit der

Fig. 10 übereinstimmt. *WB*, die Kurve der Faltenpunkte, liegt auf der Fläche I. Alle Punkte, welche im Raume, abgeschlossen von den Flächen I, II, [Wasser—Äther—$T_{,,}$—$T_{,,,}$] und $HFT_{,,}$ liegen, sind Komplexe, welche bei der gehörigen Temperatur getrennt werden können in zwei Flüssigkeitsphasen mit oder ohne Eisabsetzung, oder homogene Lösungen bleiben, während sie Eis abscheiden.

Alle Punkte, welche im Prisma ausserhalb des obengenannten Raumes liegen, sind Komplexe der drei Komponenten, welche ungesättigte, homogene Lösungen bilden.

Dem Leser wird es leicht sein, aus dieser graphischen Darstellung die Erscheinungen zu beobachten, welche Komplexe der drei Komponenten: Amin—Äther—Wasser bei Temperaturänderung zeigen können.

V. Das System: Triäthylamin—Phenol—Wasser.

1. Frühere Untersuchungen.

Nur im binären System: Phenol—Wasser sind mir Untersuchungen bekannt; ich werde sie mit Hilfe der schematischen Fig. 16 kurz betrachten. In dieser Figur ist der Phenolgehalt der Lösungen als Ordinate, die Temperatur als Abscisse eingetragen.

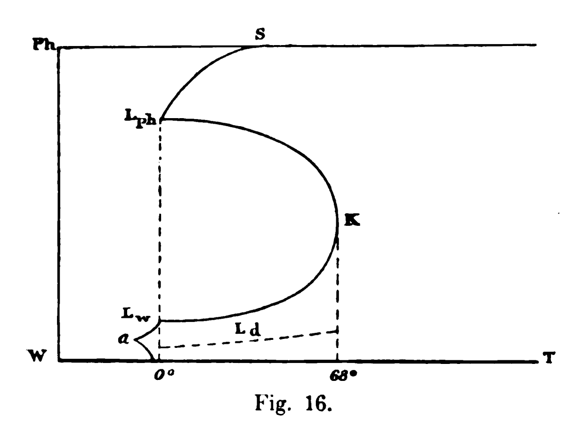


Fig. 16.

Im Quadrupelpunkte bei + 1·5° hat man Gleichgewicht zwischen den Phasen: Ph_V, L_W und L_{Ph} [1]) (und Dampf). In der Figur wird die Zusammensetzung der Schicht L_W durch L_W, die der Schicht L_{Ph} durch L_{Ph} angegeben.

Die Reaktion im Quadrupelpunkte ist: $Ph_V + L_W \rightleftarrows L_{Ph}$; also hat

[1]) Unter Ph_V verstehen wir festes Phenol; unter L_W die Lösung, welche am meisten Wasser, unter L_{Ph} die Lösung, welche am meisten Phenol enthält.

man bei Temperaturen oberhalb 1·5° die Systeme mit den Phasen:

$$Ph_V + L_{Ph} \text{ und } L_{Ph} + L_W.$$

Die Gleichgewichte im ersten System: $Ph_V + L_{Ph}$ sind in Fig. 16 durch $L_{Ph}S$ angegeben; S ist der Schmelzpunkt des reinen Phenols (42·5 — 43°). Diese Kurve ist bekannt durch die Bestimmungen von Alexejew[1]).

Das System: $L_{Ph} + L_W$ ist von Alexejew[2]) und V. Rothmund[3]) bestimmt worden; in der Figur ist es angegeben durch $L_{Ph}KL_W$. In K werden bei + 68° die Zusammensetzungen der wässerigen und phenolreichen Lösung einander gleich, also giebt K die Zusammensetzung der kritischen Phase an. Neuerlich hat Schreinemakers[4]) nicht nur die Dampfspannung der Dampfphase, welche mit den konjugierten Schichten im Gleichgewicht sein kann, bestimmt, sondern auch ihre Zusammensetzung; diese ist in der Figur angegeben durch die Kurve L_d.

Unterhalb der Temperatur des Quadrupelpunktes (+ 1·5°) ist das System $Ph_V + L_W$ möglich, in der Figur angegeben durch aL_W. In a hat man nämlich einen neuen Quadrupelpunkt, denn die feste Phase Eis tritt auf. Die Temperatur dieses Punktes ist — 0·9°. Die Reaktion in diesem Punkte ist Eis + $Ph_V \rightleftarrows L_W$.

Oberhalb — 0·9° hat man also die Systeme: $Ph_V + L_W$ (Kurve aL_W) und Eis + L_W. Die Gleichgewichte des letzten Systems werden angegeben durch die Kurve, welche von a ausgeht und bei 0° auf der Temperaturaxe endet.

Calvert[5]) meint, dass es ein Phenolhydrat $(C_6H_5OH)_2.H_2O$ gebe: Alexejew[6]) behauptet, es sei nur ein Wasser-Phenolgemisch. Giebt es wirklich ein Phenolhydrat, dann sind die Änderungen, welche die Fig. 16 erfährt, leicht einzusehen.

2. Die Isothermen oberhalb + 1·5° im Systeme der drei Komponenten.

Im Systeme Phenol—Wasser können konjugierte Flüssigkeitsphasen zwischen + 1·5 und + 68° auftreten, im Systeme Amin—Wasser nur oberhalb + 18·7°, während im Systeme: Phenol—Amin eine Trennung in zwei Schichten zwischen den leicht zugänglichen Temperaturgrenzen nicht stattfindet, wie ich durch einige Bestimmungen feststellte.

---

1) Wied. Ann. 28, 305. 2) Loc. cit.
3) Diese Zeitschr. 26, 433 (1898).
4) Diese Zeitschr. 35, 459 (1900).
5) Zeitschr. für Chemie 1865, 530. 6) Loc. cit.



Welche Form werden die Isothermen im ternären System zeigen?. Mit der Kenntnis der binären Systeme können wir die Endpunkte der Binodalkurven auf den Seiten des Dreiecks angeben. Zwischen + 1·5 und + 18·7° werden die Binodalkurven nur enden in zwei Punkten der Seite *PhW* des Dreiecks in Fig. 17, und bei 18·7° die Seite *WAm* im Punkte der kritischen Konzentration berühren. Zwischen + 18·7 und + 68° werden die Binodalkurven sowohl in zwei Punkten der Seite *PhW* enden, wie in zwei Punkten der Seite *AmW*, und bei 68° wird die Binodalkurve die Seite *PhW* berühren im Punkte der kritischen Konzentration. Oberhalb + 68° hat man im System Phenol — Wasser immer homogene Lösungen, im System Amin — Wasser hat man dann noch zwei Flüssigkeitsphasen, also werden die Binodalkurven oberhalb + 68° nur in zwei Punkten der Seite *AmW* enden.

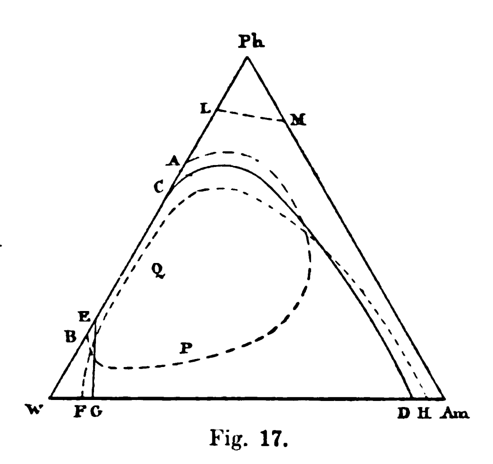


Fig. 17.

Welche Form die Binodalkurven im Dreieck selbst haben werden, kann nur durch experimentelle Untersuchung aufgeklärt werden. Ich wählte die Temperaturen 10, 57 und 75°, weil bei diesen Temperaturen die verschiedenen Formen der Binodalkurven zu erwarten sind. In abwechselnden Verhältnissen wurden die drei Komponenten zu einander gebracht und bei konstanter Temperatur während einiger Stunden fortwährend geschüttelt, bis das Gleichgewicht sich eingestellt hatte. Kleine Mengen wurden den Schichten entnommen und auf die in II. beschriebene Weise analysiert. In der Tabelle 12 sind diese Bestimmungen gegeben.

(Tabelle 12 siehe Seite 676.)

Schematisch sind diese Binodalkurven in Fig. 17 gezeichnet; *APB* bei 10°, *EG—CD* bei 57° und *FQH* bei 75°. Nur die Binodalkurve bei 57° ist in zwei Zweige getrennt und hat also keinen Faltenpunkt. Die Zusammensetzungen der Faltenpunkte *P* und *Q* der ungetrennten Binodalkurven sind auf dieselbe Weise wie im vorigen ternären Systeme aus den Teilungskoëffizienten graphisch interpoliert. Dazu habe ich hierunter diese Teilungskoëffizienten berechnet.

(Siehe Seite 676.)

Tabelle 12.

Binodalkurve bei 10°.

Nr. der Analyse	% Ph	% Am	% W		% Ph	% Am	% W		% Ph	% Am	% W
	L_W				L_{Ph}				Komplex		
1	8·0	0	92·0	Oben[1])	74·0	0	26·0	Unten	—	—	—
2	6·9	0·08	93·0^{1}	Oben[1])	76·8	2·5	20·7	Unten	56·0	2·2	41·8
3	5·8	0·1	94·1	Oben[1])	79·6	7·9	12·5	Unten	37·1	3·3	59·6
4	5·0	0·2	94·8	Oben[1])	79·0	10·2	10·8	Unten	39·4	4·9	55·7
5	4·0^{6}	4·0^{9}	94·8^{5}	Oben[1])	63·1	29·3	7·6	Unten	34·6	17·0	48·4
6	4·1	6·0	89·9	Unten[2])	47·3	45·2	7·5	Oben	21·8	22·1	56·1
7	3·1	8·7	88·2	Unten[2])	33·0	57·6	9·4	Oben	21·2	38·7	40·1
8	2·5	11·1	86·4	Unten[2])	18·4	67·0	14·6	Oben	11·9	43·0	45·1
9	2·2	17·8	80·0	Unten[2])	10·7	63·6	25·7	Oben	6·8	43·2	50·0

Binodalkurve bei 57°.

Nr. der Analyse	% Ph	% Am	% W		% Ph	% Am	% W		% Ph	% Am	% W
1	15·5	0	84·5	Oben	58·0	0	42·0	Unten	—	—	—
2	9·3	0·2	90·5	Oben	71·7	4·7	23·6	Unten	44·7	2·3	53·0
3	6·6	0·4	93·0	Oben	74·4	10·7	14·9	Unten	38·0	5·1	56·9
4	6·0	1·2	92·8	Oben	70·3	18·7	11·0	Unten	44·1	11·6	44·3
5	4·7	1·6	93·7	Oben	67·5	21·2	11·3	Unten	41·9	13·5	44·6
6	3·3	2·1	94·6	Unten	57·3	3[illegible]·5	9·2	Oben	31·1	17·9	51·0
7	2·8	2·0	95·2	Unten	47·2	45·5	7·3	Oben	33·6	32·3	34·1
8	1·7	2·2	96·1	Unten	26·2	67·3	6·5	Oben	15·2	39·2	45·6

Binodalkurve bei 75°.

Nr. der Analyse	% Ph	% Am	% W		% Ph	% Am	% W		% Ph	% Am	% W
1	21·6	0·7	77·7	Oben	64·1	3·0	32·9	Unten	50·2	2·3	47·5
2	13·8	0·4	85·8	Oben	67·5	4·5	28·0	Unten	40·8	2·5	56·7
3	11·3	0·4	88·3	Oben	68·8	5·2	26·0	Unten	50·2	3·7	46·1
4	8·7	0·8	90·5	Oben	71·3	10·2	18·5	Unten	47·4	6·6	46·0
5	7·6	1·0	91·4	Oben	70·8	14·7	14·5	Unten	45·7	9·3	45·0
6	4·5	1·6	93·9	Unten	64·4	26·1	9·5	Oben	39·0	15·6	45·4
7	3·6	1·9	94·5	Unten	54·4	37·1	8·5	Oben	34·2	22·8	43·0
8	2·3	2·3	95·4	Unten	36·0	57·1	6·9	Oben	20·0	30·3	49·7
9	1·3	2·4	96·3	Unten	19·0	75·4	5·6	Oben	10·2	39·5	50·3

Teilungskoëffizienten.

Nr. der Analyse		$C^{Ph}_{\frac{Ph}{W}}$	$C^{Ph}_{\frac{Am}{W}}$		$C^{Ph}_{\frac{Ph}{W}}$	$C^{Ph}_{\frac{Am}{W}}$		$C^{Ph}_{\frac{Ph}{W}}$	$C^{Ph}_{\frac{Am}{W}}$
1	Temperatur 10°	9·2	—	Temperatur 57°	3·7	—	Temperatur 75°	2·9	4·3
2		11·1	± 31		7·7	23·5		4·9	11·2
3		13·7	± 79		1[illegible]·3	26·7		6·1	13·0
4		15·8	± 51		1[illegible]·7	15·6		8·2	12·8
5		15·8	7·1		14·4	1[illegible]·2		9·3	14·7
6		11·5	7·5		[illegible]·4	16·0		14·3	16·3
7		10·6	6·6		16·8	22·7		15·1	19·5
8		7·3	6·0		15·4	30·6		15·6	24·8
9		4·9	3·6			—		14·6	31·4

[1]) Oben bedeutet: die obere Schicht.

[2]) Unten „ „ untere „

Die Zusammensetzung der Faltenpunkte ist:

P	± 37 % *Ph*	± 2·0 % *Am*	± 61 % *W*
Q	± 52·5 % *Ph*	± 1·5 % *Am*	± 46 % *W*

Die Untersuchung der Binodalkurve hat also gelehrt, was auch in der Fig. 17 zu sehen ist, dass im Gegensatz mit allen Fällen, welche Schreinemakers untersuchte, die Falte der ζ-Fläche bei Temperaturerhöhung sich ausbreitet. Von + 1·5° nach höheren Temperaturen breitet die Falte sich derartig aus, dass der Faltenpunkt sich immer der Grenzebene (nämlich der durch *WAm* senkrecht auf die Fläche des Dreiecks gelegten Fläche) nähert und endlich bei + 18·7° im Punkte der kritischen Konzentration (Amin—Wasser) auf dieser Grenzebene verschwindet. Oberhalb + 18·7° breitet die Falte sich bis in zwei Grenzebenen aus (*WPh*—*WAm*) ohne Faltenpunkt; diese Form bleibt bestehen bis ± 68°. Bei dieser Temperatur erscheint ein neuer Faltenpunkt auf der Grenzebene *WPh* im Punkte der kritischen Konzentration (Wasser—Phenol); oberhalb 68° löst sich die Falte von der Grenzebene *WPh* ab und zieht sich bei steigender Temperatur zusammen.

Im binären System Wasser—Phenol hat man, wie wir gesehen haben, zwischen der Übergangstemperatur + 1·5° und dem Schmelzpunkt des Phenols ± 42°, die Gleichgewichte der phenolreichen Lösungen mit festem Phenol als feste Phase. Im ternären System wird man also zwischen diesen Temperaturen, ausserhalb der konjugierten Schichten, ebenso Gleichgewichte zwischen Lösungen mit Phenol als feste Phase haben können. Die Isothermen zwischen diesen Temperaturen im ternären System sind also nicht nur Binodalkurven, sondern bei jeder Temperatur kommt noch eine Kurve dazu, welche die Lösungen angiebt, welche mit festem Phenol im Gleichgewicht sein können. Ich habe eine derartige Kurve nur bei + 10° bestimmt, dieselbe Temperatur, bei welcher eine Binodalkurve bestimmt wurde. Die Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle gegeben.

Tabelle 13.

Lösungen im Gleichgewicht mit festem Phenol bei + 10°.

% Phenol	87·0	86·8	86·8	86·5	86·0	85·0
% Amin	0	2·8	4·3	5·8	10·7	14·6
% Wasser	13·0	10·4	8·9	7·7	3·3	0·4

In der Fig. 17 sind diese Lösungen, welche bei + 10° mit festem Phenol im Gleichgewicht sein können, gegeben durch die Kurve *LM*.

Wie man sieht, hat man in denselben Reihen der Tabelle 12 immer untereinander: obere und untere Schichten. Das ergiebt sich, wenn wir z. B. die Binodalkurve bei 10° näher betrachten. Nimmt man nämlich bei 10° ein Gemisch gleicher Mengen Phenol und Wasser, dann wird

die phenolreiche Schicht die untere, die wenig Phenol enthaltende Schicht die obere Schicht bilden (Nr. 1 der Tabelle 12). Setzt man nach und nach Amin zu, dann wird nach dem Schütteln bei der konstanten Temperatur die Trennung der Schichten immer schwerer und schwerer, weil die spezifischen Gewichte der konjugierten Schichten einander immer mehr nähern. Bei einem bestimmten Paar konjugierter Schichten — deren Zusammensetzungen zwischen jenen der Bestimmungen 5 und 6 der Tabelle 12 liegen — werden die spezifischen Gewichte einander gleich, und beim weiteren Aminzusatz wechseln sie ihren Platz (Bestimmungen 6—9 der oben genannten Tabelle). Die mühsame Trennung der Schichten verhinderte mich, Bestimmungen zwischen denen der Nr. 5 und 6 auszuführen.

Von den zwei Ästen ***AP*** und ***BP*** der Binodalkurve ***AB*** stellt also ***AP*** nicht nur die oberen, und ***BP*** nicht nur die unteren Schichten dar, wie beim Systeme Amin—Wasser—Alkohol der Fall war. Ähnliches hat man bei den Binodalkurven bei 57 und 75° wie in der Tabelle zu sehen ist.

Bei den Binodalkurven, welche einen Faltenpunkt besitzen, begegnet man also bei systematischer Untersuchung zweimal einem Gebiet, wo die Trennung der Schichten höchst schwer zustandekommt, nämlich 1. wo die spezifischen Gewichte der Schichten einander gleich werden, 2. wo ein Faltenpunkt auftritt, also wo die Schichten eine gleiche Zusammensetzung erhalten.

Zum Schluss sei noch der Einfluss der Temperatur auf die Binodalkurven kurz behandelt. Wir wissen, dass in einem der drei binären Systeme nur homogene Lösungen möglich sind, in den beiden anderen Schichtenbildung eintreten kann. In einem dieser letzten Systeme ist die kritische Mischungstemperatur ein Maximum, im anderen ein Minimum, m. a. W. in einem verschwinden die Schichten bei Erwärmung, im anderen treten sie auf. Die Folge im ternären Systeme wird also sein: eine Verschiebung des heterogenen Gebietes bei Temperaturänderung. Die Fig. 17 zeigt uns diese Verschiebung deutlich.

Von 1·5—18·7° ruhen die Binodalkurven in zwei Punkten der Seite *WPh* (diese Punkte nähern einander bei Temperaturerhöhung); das heterogene Gebiet verschiebt sich bei Temperaturerhöhung und berührt bei 18·7° die Seite *WAm*. Von 18·7—68° nähern die Endpunkte der Binodalkurven auf der Seite *WPh* einander immer mehr und fallen bei 68° in einem Punkt zusammen; die Endpunkte auf der Seite *WAm* entfernen sich dabei fortwährend voneinander. Von 18·7—68° hat man also ebenfalls eine Verschiebung des heterogenen Gebietes. Oberhalb

68° löst sich das heterogene Gebiet von der Seite *WPh* und zieht sich bei Temperaturerhöhung in das Dreieck zusammen. Die Binodalkurve ruht immer in zwei Punkten auf der Seite *WAm*, und diese Punkte entfernen sich bei dieser Temperaturerhöhung voneinander.

3. Das System unterhalb 1·5°.

a. Übersicht. Einige Bestimmungen zeigten mir, dass die Übergangstemperatur im System Phenol—Wasser durch Zusatz des Amins, ganz in Übereinstimmung mit dem theoretischen Satz (s. S. 662), erniedrigt wird. Weil die Erscheinungen unterhalb dieser Übergangstemperatur in diesem System etwas weniger einfach sind als beim vorigen ternären System unterhalb desselben Punktes, wird es besser sein, zuerst eine Übersicht der Gleichgewichte unterhalb der Übergangstemperatur + 1·5° zu geben und nachher die Isothermen genauer zu betrachten. Meine erhaltenen Resultate sind dargestellt in der Fig. 18.

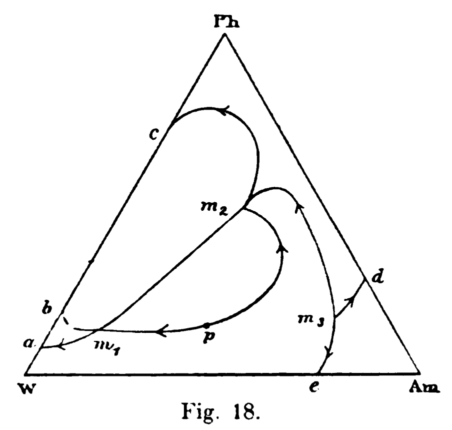


Fig. 18.

Man kann sich, die Richtung senkrecht zur Ebene dieses Dreiecks als Temperaturaxe annehmend, den Körper aufgebaut denken, der graphisch die Gleichgewichte in diesem Systeme angiebt unterhalb 1·5°. Die verschiedenen Kurven im Dreieck sind dann die Projektionen der Kurven, nach welchen die verschiedenen Flächen einander schneiden.

Die Seiten des Dreiecks geben die Gleichgewichte in den drei binären Systemen an. Betrachten wir zunächst das binäre System: Phenol—Wasser. Die Punkte *b* und *c* auf *Ph W* geben die Zusammensetzungen der konjugierten Flüssigkeitsphasen bei 1·5° mit festem Phenol im Gleichgewicht an (die Punkte L_{Ph} und L_W der Fig. 16). Der Punkt *a* giebt die Lösung des kryohydratischen Punktes (— 0·9°) im selben System an (Punkt *a* Fig. 16). Zwischen den Punkten *W* und *a* hat man also Lösungen, welche mit Eis im Gleichgewicht sein können; zwischen *a* und *b* die Lösungen der Gleichgewichte: $Ph_V + L_W$; zwischen *c* und *Ph* die Gleichgewichte: $Ph_V + L_{Ph}$. Die Lösungen der Gleichgewichte $L_W + L_{Ph}$ werden oberhalb + 1·5° angegeben durch die Punkte zwischen *b* und *c*. Im binären System Wasser—Amin hat man unterhalb + 1·5° (wenn wir die Aminhydrate vernachlässigen) auf

WAm nur den Punkt *e* (noch unbekannt), der die Zusammensetzung der Lösung angiebt beim gemeinschaftlichen Schmelzpunkt von Eis und festem Amin. Im binären System Phenol—Amin wird ein Punkt *d* (noch unbekannt) zu finden sein, welcher die Zusammensetzung der Lösung beim gemeinschaftlichen Schmelzpunkte des festen Phenols und des festen Amins angiebt. Endlich die Gleichgewichte im ternären System.

Weil Eis und Phenol im Gegensatz des festen Amins hohe Schmelzpunkte haben, können wir uns vorstellen, dass bei einer niedrigen Temperatur, z. B. — 20°, Gleichgewicht möglich sei zwischen festem Phenol und Eis und einer Lösung, welche sehr viel Amin und Phenol enthält, und welche wir deshalb L_{Ph} nennen (in Fig. 18 denke man sich diese Lösung angegeben durch einen gewissen Punkt x auf der Kurve m_2m_3). Wir haben also das Gleichgewicht: Ph_V + Eis + L_{Ph}. Erniedrigt man die Temperatur, dann kommt man (während die Lösung x ihre Zusammensetzung ändert) zu einer Temperatur, wobei sich Amin im festen Zustande abscheidet[1]); man bekommt einen Quintupelpunkt mit den Phasen Ph_V[2]), Am_V, Eis und L_{Ph}; die Zusammensetzung der Lösung wird in Fig. 18 durch einen gewissen Punkt m_3 angegeben.

Weil m_3 notwendig im Dreieck liegt, dessen Eckpunkte die drei Phasen: Eis, Phenol und Amin bilden, wird die Reaktion im Quintupelpunkt bei Wärmezufuhr sein: Eis + Ph_V + Am_V $\rightarrow$ L_{Ph}.
Vom Quintupelpunkte gehen also nach höheren Temperaturen die Quadrupelkurven: Am_V + Eis + L_{Ph} in Fig. 18 durch m_3e angegeben,
Ph_V + Am_V + L_{Ph} „ „ „ m_3d „ ,
und: Ph_V + Eis + L_{Ph} „ „ „ m_3xm_2 „ .
Bei Temperaturen unterhalb des Quintupelpunktes hat man nur ein Gemisch der drei festen Komponenten, welches natürlich im Dreieck nicht angegeben werden kann.

Betrachten wir jetzt das letzte System: Ph_V + Eis + L_{Ph}. Bei Temperatursteigerung bleibt dieses System bis — 2·7° bestehen; bei — 2·7° tritt eine zweite Flüssigkeitsphase auf, welche viel weniger Phenol und Amin enthält als die erste (L_{Ph}); wir nennen diese Schicht L_W. Bei — 2·7° hat man also einen neuen Quintupelpunkt mit den Phasen: Eis + Ph_V + L_{Ph} + L_W; in Fig. 18 ist L_{Ph} durch m_2, L_W durch m_1 angegeben. Die Zusammensetzungen dieser Lösungen sind durch Interpolation berechnet (s. für die Bestimmungen später), sie sind:

[1]) Hier habe ich nur den einfachsten Fall, nämlich, dass es kein Aminhydrat giebt. Pickering hat jedoch ein Hydrat gefunden, und deshalb wird die Sache komplizierter. Weil dieser Punkt nicht experimentell geprüft worden ist, werde ich hierauf nicht weiter eingehen. [2]) Am_V bedeutet: Amin im festen Zustande.



Punkt m_2 (L_{Ph}) : ± 51% *Ph*, ± 34·5% *Am*, ± 14·5% *W*
Punkt m_1 (L_W) : ± 6% *Ph*, ± 9 % *Am*, ± 85 % *W*

Die Punkte m_1, m_2, *W* und *Ph* bilden ein Viereck, also hat man im Quintupelpunkt, bei Wärmeabfuhr oder Wärmezusatz, die Reaktion[1]):

$$\text{Eis} + L_{Ph} \rightleftarrows Ph_V + L_W.$$

Bei höheren Temperaturen hat man also die Gleichgewichte:
1. $Ph_V + L_W + L_{Ph}$ in Fig. 18 durch die Kurven m_2c und m_1b angegeben,
2. Ph_V + Eis + L_W „ „ „ m_1a angegeben;

und bei niedrigen Temperaturen:
3. Eis + $L_{Ph} + L_W$ in Fig. 18 durch die Kurven m_1p und m_2p angegeben,
4. Ph_V + Eis + L_{Ph} „ „ „ m_2m_3 angegeben.

Die Punkte c, b_1, a, m_3, in welchen diese Kurven enden, sind schon hier oben besprochen worden; die Kurven m_1p und m_2p verlaufen kontinuierlich ineinander bei p, bei einer Temperatur — 4·6°.

Von diesen vier Systemen, durch obengenannte Quadrupelkurven in Fig. 18 angegeben, welche Kurven aus einem Quintupelpunkt (— 2·7° m_1 und m_2) ausgehen, giebt es zwei, welche die festen Phasen: Eis und Ph_V haben. Von diesen zwei Systemen hat das eine (2.) allein bei Temperaturen oberhalb — 2·7° zwei feste Phasen und die Lösung L_W; das andere (4.) allein bei Temperaturen unterhalb — 2·7° dieselben festen Phasen und die Lösung L_{Ph}. Bei — 2·7° tritt also wohl eine Diskontinuität in den Flüssigkeitsphasen auf, jedoch keine in der Temperatur. Oberhalb — 2·7° sind die zwei festen Phasen mit wässerigen Lösungen im Gleichgewicht, unterhalb dieser Temperatur mit Lösungen, welche im Gegensatz mit den ersten mehr Phenol enthalten.

b. Die Quadrupelkurven. Eis + $L_W + L_{Ph}$(+ *D*) und $Ph_V + L_W + L_W + D$. Wir sahen schon, dass im Quintupelpunkte bei — 2·7° zwei feste Phasen (Eis und Phenol) und zwei Schichten miteinander im Gleichgewicht sein können. In Fig. 18 sind die Lösungen durch m_1 und m_2 angegeben. Ebenso sahen wir, dass oberhalb — 2·7° die Gleichgewichte mit den Phasen: $Ph_V + L_W + L_{Ph}$, unterhalb — 2·7° die Gleichgewichte mit den Phasen: Eis + $L_W + L_{Ph}$ auftreten können. In Fig. 18 werden die ersten Schichten, welche bei jeder Temperatur zwischen + 1·5° und — 2·7° miteinander paarweise konjugiert sind, durch die Kurven m_2c und m_1b angegeben; die letzten, unterhalb — 2·7°, durch m_2p und m_1p.

Bei allen Bestimmungen der Zusammensetzungen dieser konjugierten Schichten, die in der Tabelle 14 angegeben sind, wurde immer versucht,

[1]) Für die theoretische Behandlung dieser Frage siehe: Schreinemakers, Diese Zeitschr. 25, 317 (1898).



welche feste Phase sich abgeschieden hatte: Eis oder Phenol. Oberhalb — 2·7° konnte ein Eiskryställchen in den Schichten keine Krystallisation hervorbringen, ein Phenolkryställchen dagegen wohl; unterhalb — 2·7° fand das entgegengesetzte statt.

Tabelle 14.

Flüssigkeitsphasen im Gleichgewicht mit festem Phenol (Kurven m_3c und m_1b).

Temperatur	Obere Schicht (L_{Ph})			Untere Schicht (L_W)		
	% Phenol	% Amin	% Wasser	% Phenol	% Amin	% Wasser
+ 1·5°	7·5	0	92·5	75·1	0	24·9
+ 0·4⁵	7·1	0·1	92·8	76·0	1·4	12·6
— 0·7	3·4	0·8	95·8	74·8	17·1	8·1
— 1·6	4·5	4·6	90·9	66·9	26·7	6·4
— 2·1	5·5	6·2	88·3	61·1	30·0	8·9
— 2·4⁵	5·9	7·1	87·0	56·9	32·5	10·6
Flüssigkeitsphasen im Gleichgewicht mit Eis (Kurven m_2p und m_1p).						
— 3·0⁵⁰	47·2	43·4	9·4	5·5	9·5	85·0
— 3·4°	41·9	48·8	9·3	5·2	10·3	84·5
— 3·5	41·5	49·9	8·6	5·0	10·8	84·2
— 4·2	28·4	58·8	12·8	4·0	14·2	81·8
— 4·4	23·4	59·0	17·6	4·9	19·9	75·2
— 4·5	20·1	55·2	24·7	—	—	—

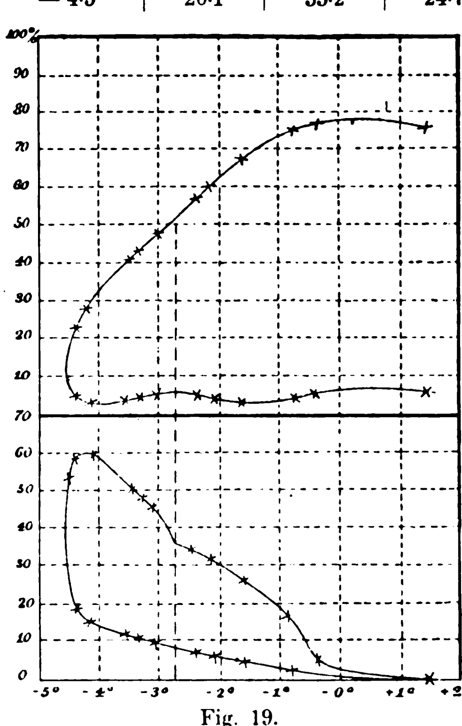


Fig. 19.

Zur besseren Ablesung der Zusammensetzungen dieser konjugierten Schichten, die mit Eis oder Phenol bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht sind, habe ich, wie bei der Quadrupelkurve im vorigen ternären Systeme, diese Bestimmungen in einem rechtwinkligen Koordinatensysteme graphisch dargestellt. In Fig. 19 giebt die Abscisse die Temperaturen an; der Amingehalt der Schichten ist im unteren Teil, der Phenolgehalt im oberen Teil als Ordinate eingetragen. Die zwei Quadrupelkurven zeigen bei — 2·7°, im Quintupelpunkte, einen Knick. Die Zusammensetzung dieses Quintupelpunktes ist graphisch aus

dieser Fig. interpoliert und schon hier oben mitgeteilt (m_1 und m_2 der Fig. 18). Die beiden Kurven zeigen eine Minimumtemperatur bei — 4·6°; bei dieser Temperatur werden die zwei Schichten, welche mit der festen Phase im Gleichgewicht sind, einander gleich, d. h. es entsteht eine kritische Phase. Die Zusammensetzung dieser kritischen Phase (Punkt p in Fig. 18) kann nur graphisch angenähert werden; sie ist: 10 % *Ph*, 40 % *Am* und 50 % *W*.

c. Die Isothermen. Zum Schluss werde ich die Isothermen unterhalb + 1·5° besprechen und hier und da die experimentellen Bestimmungen, welche ich anstellte, mitteilen. Zwischen den Temperaturgrenzen, in denen der Charakter dieser Isothermen erhalten bleibt, jedoch die Gestalt sich nur ändert mit der Temperatur, werde ich jedesmal ein Beispiel geben.

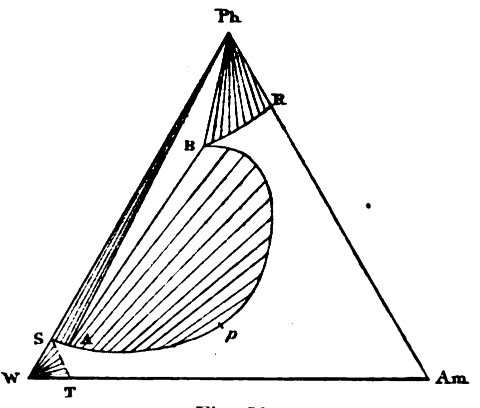


Fig. 20.

Bei + 1·5° hat die Isotherme dieselbe Form wie bei + 10°, nämlich sie wird gebildet durch eine Binodalkurve und eine Kurve, welche die Lösungen angiebt, welche mit festem Phenol im Gleichgewicht sind. Diese zwei Kurven schneiden einander bei dieser Temperatur auf der Seite *WPh*; also sind die Punkte *A* und *L* in Fig. 17 aufeinander gefallen. Man hat also die Gleichgewichte:

a. $Ph_V + L_W + L_{Ph}$ angegeben durch die Punkte *B* und *A* (*L*) in Fig. 17.
b. $L_W + L_{Ph}$ „ „ „ Kurve *APB*.
c. $Ph_V + L_{Ph}$ „ „ „ „ *A*(*L*)*M*.

Zwischen + 1·5 und 0° haben die Isothermen die Form der Fig. 20 (ohne die Kurve *ST*). Man hat die Gleichgewichte:

1. $Ph_V + L_W + L_{Ph}$ in Fig. 20 durch die Punkte *A* und *B* angegeben,
2. $L_W + L_{Ph}$ „ „ „ „ Kurve *ApB* angegeben,
3. $Ph_V + L_{Ph}$ „ „ „ „ „ *BR* „ ,
4. $Ph_V + L_W$ „ „ „ „ „ *AS* „ .

Die Punkte *A* und *B* durchlaufen zwischen + 1·5 und 0° Teile der Kurven bm_1 und cm_2 in Fig. 18 (m_1 und m_2 gehören bei — 2·7°). Im Faltenpunkte p der Binodalkurven *ApB* werden die konjugierten Schichten der Gleichgewichte 2. von gleicher Zusammensetzung. Ver-

bindet man die Punkte A mit B und Ph, B mit Ph, dann wird das Dreieck in einige Teile geteilt; dem Leser wird es leicht fallen zu beurteilen, welche Erscheinungen ein Komplex, welcher durch einen Punkt in einem dieser Teile angegeben wird, in den verschiedenen Fällen zeigen wird. Nur die Kurve BR habe ich bei 0° bestimmt; sie ist bekannt durch die in der Tabelle 15 gegebenen Bestimmungen. Die Kurve SA war bei 0° zu klein, weil die Bestimmungen der Quadrupelkurven uns gelehrt haben, dass S bei 0° sehr nahe der Seite WPh des Dreiecks liegt.

Tabelle 15.

Zusammensetzungen der Lösungen, welche bei 0° im Gleichgewicht sind mit festem Phenol (Kurve BR in Fig. 20).

% Ph	76·5	81·0	81·8	82·2	82·3	81·8
% Am	6·5	7·1	11·7	12·3	13·5	17·0
% W	17·0	11·9	6·5	5·5	4·2	1·2

Die Isothermen zwischen 0 und — 0·9° haben dieselbe Form wie von 0 bis + 1·5°, nur die Kurve SA wird grösser, und die Binodalkurve breitet sich aus. Ausserdem tritt noch eine Eiskurve dazu. Bei 0° ist diese Kurve noch der Punkt W; bei Temperaturerniedrigung wird dieser Punkt eine Kurve, wird grösser und grösser und wird bei — 0·9° die Kurve ST sein. Bei dieser Temperatur ist S mit dem Punkte S der Kurve SA auf der Seite WPh zusammengefallen. Zwischen 0 und — 0·9° hat man also ausserhalb der Gleichgewichte, welche zwischen 0 und + 1·5° auftreten können, noch Eis + L_W (Kurve ST) und bei — 0·9° noch Eis + Ph_V + L_W (Punkt S in Fig. 20).

Zwischen — 0.9 und — 2·7° zieht der Punkt S sich in das Dreieck zurück und durchläuft die Kurve am_1 der Fig. 18. Eine Isotherme zwischen diesen Temperaturen ist dargestellt in Fig. 21.

Ausser den vier Gleichgewichten bei den Temperaturen zwischen + 1·5 und 0° hat man nun noch die folgenden: Eis + Ph_V + L_W (Punkt S) und Eis + L_W (Kurve ST). Alle Gleichgewichte sind durch dieselben Kurven und Punkte angegeben wie in Fig. 20.

Bei der Temperatur des Quintupelpunktes (— 2·7°) ist S mit A zusammengefallen, also die Kurve SA ganz verschwunden.

Experimentell habe ich bei — 2·7° eine ganze Isotherme bestimmt und schematisch in Fig. 22 gezeichnet.

Bei dieser Temperatur hat man die folgenden Gleichgewichte:

1. Ph_V + Eis + L_W + L_{Ph} in Fig. 22 durch die Punkte A und B angegeben,
2. Ph_V + L_{Ph} „ „ „ „ Kurve BR „ ,
3. Eis + L_W „ „ „ „ „ AT „ ,
4. L_W + L_{Ph} „ „ „ „ „ ApB „ .

In der Tabelle 16 sind diese Bestimmungen angegeben.

Tabelle 16.

Kurve *BR* mit den Phasen Ph_V und L_{Ph}.

% *Ph*	51·0[1]	61·5	69·3	69·6	76·9
% *Am*	34·5	30·9	26·4	27·0	22·3
% *W*	14·5	7·6	4·3	3·4	0·8

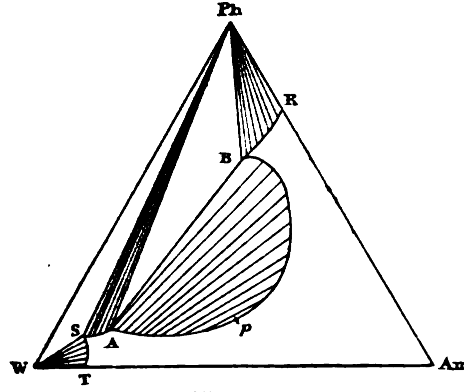


Fig. 21.

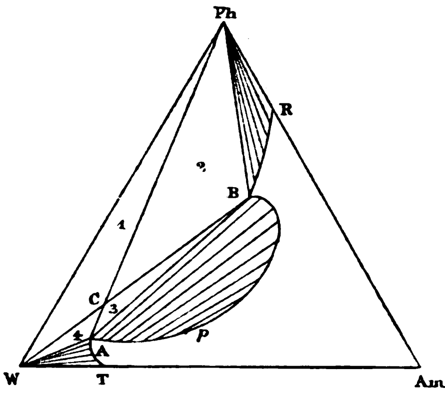


Fig. 22.

Quintupelpunkt *A—B* mit den Phasen: Ph_V, Eis, L_W und L_{Ph}.

% *Ph*	51·0 (Punkt *B*) L_{Ph}	5·5 (Punkt *A*) L_W
% *Am*	34·5	9·0
% *W*	14·5	85·5

(Beide Punkte sind aus der Quadrupelkurve der Fig. 19 interpoliert.)

Kurve *ApB* mit den Phasen L_W und L_{Ph}.

Obere Schicht			Untere Schicht		
% Phenol	% Amin	% Wasser	% Phenol	% Amin	% Wasser
36·6	54·1	9·3	4·8	11·5	83·7
30·0	58·2	11·8	4·2	13·2	82·6
18·6	55·4	26·0	6·2	27·1	66·7

Kurve *AT* mit den Phasen Eis und L_W.

5·5	9·0	85·5	Punkt *A* aus den Quadrupelkurven der Fig. 19 interpoliert.
2·5	10·2	87·3	
0	12·4	87·6	Punkt *T* aus meinen Bestimmungen, der Tabelle 1 interpoliert.

Die Punkte der Kurve *BR* waren sehr schwer zu bestimmen, weil die Lösungen mit ihrem hohen Phenolgehalt bei dieser niedrigen Temperatur sehr dickflüssig waren, und es eine lange Zeit dauerte, bevor ich annehmen mochte, dass Gleichgewicht zwischen Lösung und fester Phase eingetreten war.

[1]) Punkt *B*, aus den Quadrupelkurven der Fig. 19 interpoliert.

Die allgemeine Form der Isothermen zwischen — 2·7 und — 4·6° (die Temperatur, unterhalb welcher keine zwei Flüssigkeitsphasen nebeneinander möglich sind) ist in der Fig. 23 gegeben.

Zwischen diesen Temperaturgrenzen hat man die folgenden Gleichgewichte:

1. Eis + L_W + L_{Ph} in Fig. 23 angegeben durch die Punkte *A* und *B*,
2. Eis + L_{Ph} „ „ „ „ „ Kurve *BD*,
3. Eis + L_W „ „ „ „ „ „ *AT*,
4. Eis + Ph_V + L_{Ph} „ „ „ „ den Punkt *D*,
5. Ph_V + L_{Ph} „ „ „ „ die Kurve *DR*,
6. L_W + L_{Ph} „ „ „ „ „ „ *ApB*.

Vergleichen wir die Isothermen in Fig. 21 und in Fig. 23 miteinander, dann können wir uns fragen: auf welche Weise geht die eine Form der Isotherme in die andere über?

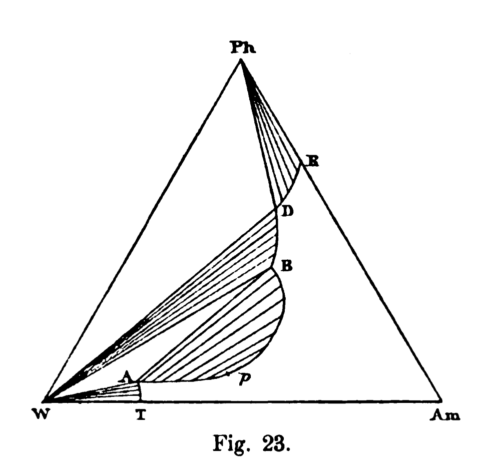


Fig. 23.

Dazu zeichnen wir in Fig. 22 im Viereck *WPhBA* die Kurven *WB* und *APh* und nennen die Dreiecke (*PhWC*, *PhCB*, *ABC*, *ACW*) 1, 2, 3 und 4.

Bei einer Temperatur unendlich wenig oberhalb des Quintupelpunktes (— 2·7°), also bei — 2·7° + ΔT giebt es kein Viereck mehr, es ist der Diagonale *PhA* nach in zwei Dreiecke getrennt. Diese Dreiecke sind in Fig. 21 angegeben durch *WPhS* und *APhB*; die zwei Punkte *S* und *A* liegen unendlich nahe aneinander, und der Sektor *PhSA* ist also unendlich klein.

Bei einer Temperatur, unendlich wenig unterhalb des Quintupelpunktes, also bei — 2·7° — ΔT hat das Viereck sich der Diagonale *WB* nach in zwei Dreiecke getrennt, welche in Fig. 23 angegeben sind durch *WPhD* und *WAB*. Die Punkte *B* und *D* liegen ebenfalls einander unendlich nahe, und der Sektor *WBD* ist unendlich klein.

Fällt also die Temperatur z. B. von — 2° auf — 2·7°, dann wird in Fig. 21 der Punkt *S* sich immer dem Punkt *A* nähern; der Sektor *PhSA* wird kleiner und verschwindet ganz bei — 2·7°; die Dreiecke *WSPh* und *PhAB* schliessen sich der Seite *PhS*(*A*) entlang aneinander. Im Quintupelpunkte — 2·7 wird das Viereck der Fig. 22 gebildet. Sinkt

die Temperatur unterhalb $-2{\cdot}7^0$, dann öffnet das Viereck sich der Diagonale WB (Fig. 22) nach, und man bekommt die zwei Dreiecke WAB und $WDPh$ der Fig. 23; bei weiterer Temperaturerniedrigung entfernen die Punkte B und D sich voneinander.

Auf diese Weise geht die Isotherme der Fig. 21 in diejenige der Fig. 23 über. Der Ast SA (Fig. 21), welcher oberhalb $-2{\cdot}7^0$ die Gleichgewichte: Ph_V + wässerige Lösung angiebt, ist unterhalb $-2{\cdot}7^0$ ganz verschwunden; an seiner Stelle ist der Ast BD (Fig. 23) aufgetreten, welcher die Gleichgewichte: Eis + phenolreiche Lösung angiebt. Die Punkte A und B, welche bei Temperaturen oberhalb $-2{\cdot}7^0$ die Zusammensetzungen der konjugierten Schichten im Gleichgewichte mit festem Phenol angeben, bezeichnen oberhalb $-2{\cdot}7^0$ die Zusammensetzungen der konjugierten Schichten im Gleichgewichte mit Eis.

Nehmen wir einen Komplex in 1 (Fig. 22).

Bei einer Temperatur:

$-2{\cdot}7^0 - \varDelta T$ trennt er sich in: Ph_V + Eis + L_B (oder L_{Ph})
$-2{\cdot}7^0 + \varDelta T$ „ „ „ „ Ph_V + Eis + L_A (oder L_W).

Beim Quintupelpunkte $-2{\cdot}7^0$ findet nämlich die Reaktion:

$$\text{Eis} + L_B \rightarrow Ph_V + L_A$$

statt, derartig, dass bei Wärmezufuhr L_B verschwunden und L_A gebildet ist; bei $-2{\cdot}7^0$ ist das Gleichgewicht: Ph_V + Eis + L_A + L_B möglich, und das Verhältnis der Quantitäten ist abhängig von der isothermisch zugeführten Wärme.

Man bekommt also für die vier Dreiecke:

einen Komplex	bei $T = -2{\cdot}7^0 + \varDelta T$	bei $T = -2{\cdot}7^0 - \varDelta T$
im Teil 1	Ph_V + Eis + L_A	Ph_V + Eis + L_B
„ „ 2	$Ph_V + L_A + L_B$	Ph_V + Eis + L_B
„ „ 3	$Ph_V + L_A + L_B$	Eis + $L_A + L_B$
„ „ 4	Ph_V + Eis + L_A	Eis + $L_A + L_B$

Hat man also bei Temperaturen oberhalb $-2{\cdot}7^0$ das System: Ph_V + Eis + L_A, dann geht es unterhalb $-2{\cdot}7^0$ über in: Ph_V + Eis + L_B, im Falle der Komplex in 1 liegt, oder in: Eis + L_A + L_B, wenn der Komplex in 4 liegt.

Hat man bei Temperaturen oberhalb $-2{\cdot}7^0$ das System: Ph_V + L_A + L_B, dann geht es unterhalb $-2{\cdot}7^0$ über in: Ph_V + Eis + L_B, wenn der Komplex in 2, und in: Eis + L_A + L_B, wenn er in 3 liegt.

Bei Temperaturen unterhalb $-4{\cdot}6^0$ wird die Isotherme gebildet durch zwei Kurven, in Fig. 24 durch PR und PT angegeben. PR giebt die Lösungen an, welche mit festem Phenol, PT diejenigen, welche

mit Eis im Gleichgewicht sein können. Im Schnittpunkte P hat man das Gleichgewicht: Eis + Ph_V + Lösung.

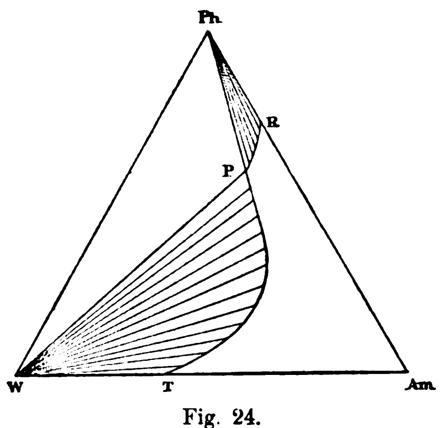


Fig. 24.

Von Isothermen dieser Art habe ich nur eine Eiskurve bei — 6° bestimmt (in der folgenden Tabelle angegeben); eine Kurve, welche die Lösungen mit festem Phenol im Gleichgewicht angiebt, konnte ich nicht bestimmen, weil bei dieser niedrigen Temperatur durch den hohen Phenolgehalt die Lösungen zu dickflüssig waren.

Tabelle 17.

Lösungen im Gleichgewicht mit Eis bei — 6°.

% *Ph*	0	6·8	14·6	30·9	36·2	57·6	(Punkt *P*)
% *Am*	44·0	51·2	57·1	58·2	52·6	35·4	„
% *W*	56·0	42·0	28·3	10·9	11·2	7·0	„

Dieselbe Gestalt werden die Isothermen bei niedrigeren Temperaturen behalten, bis die Gestalt durch das Auftreten einer anderen festen Phase geändert wird.

Leiden, Anorg. Chem. Laboratorium der Universität, März 1902.

Die Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässerigen Lösungen und die Existenz komplexer Ionen[1].

Von

B. D. Steele, D. Sc, 1851 Exhibition Scholar (Melbourne).

(Mit 5 Figuren im Text.)

Bereits im Jahre 1853 erklärte Hittorf[2]) bei der Erörterung seiner Versuchsergebnisse, dass eine eingehendere Untersuchung der Ionenbewegungen während der Elektrolyse eine Vermehrung unserer Kenntnis von der Konstitution gelöster Salze zur Folge haben würde.

Er selbst bestimmte bei einer Untersuchung[3]), die sich über eine Reihe von Jahren erstreckte, das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der zwei Ionen einer grossen Anzahl von Salzen; die Reihe der Messungen ist von späteren Forschern weiter ausgedehnt[4]).

Die Methode, deren sich Hittorf bediente, besteht in der direkten Bestimmung der Konzentrationsänderungen, welche während der Elektrolyse an den Elektroden auftreten, und basiert auf dem Faradayschen Gesetze: Die Konzentrationszunahme des Kations an der Kathode ist proportional der vom Strome überführten Anzahl Kationen; dasselbe gilt für die Konzentrationsvermehrung der Anionen an der Anode, und diese Zahlen sind proportional den Wanderungsgeschwindigkeiten des Kations, bezw. des Anions.

Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit des Anions zur Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten von Anion und Kation $\frac{U}{U+V}$ be-

---

[1]) Aus den Phil. Trans. Roy. Soc. **198,** 105—145 übersetzt von W. Gaus.

[2]) Pogg. Ann. **89,** 181 (1853).

[3]) Pogg. Ann. **89,** 177 (1853); **98,** 1 (1856); **106,** 337 und 513 (1859).

[4]) Für die Originallitteratur der Bestimmung von Überführungszahlen siehe Bein, Diese Zeitschr. **27,** 1 (1898).

zeichnet man mit dem Zeichen p und nennt es die Überführungszahl des Anions. Die entsprechende Überführungszahl des Kations ist: $1-p=\frac{U}{U+V}$ und mithin: $\frac{V}{U}=\frac{p}{1-p}$.

Ein Resultat der Untersuchung einfacher Salze war folgendes: Es fand sich, dass für viele Salze des einfachsten Typus, z. B. *KCl*, die Überführungszahl unabhängig von der Konzentration ist, während für wenige Salze dieses Typus, sowie für alle Salze, die ein zweiwertiges Metall als Kation enthalten, dieselbe sich mit der Konzentration ändert. Die Richtung dieser Änderung ist für die verschiedenen Fälle nicht gleich; bei *LiCl* und den Chloriden der alkalischen Erden nimmt p mit steigender Verdünnung ab, während bei Silbernitrat das umgekehrte eintritt. Die Messungen derselben Salze, welche von verschiedenen Forschern angestellt sind, zeigen zwar beträchtliche Abweichungen voneinander, führen aber alle zu demselben allgemeinen Schlusse, nämlich dass nur bei einer sehr beschränkten Anzahl von Salzen die Überführungszahl unabhängig von der Konzentration ist.

Die erwähnten Abweichungen erklären sich wahrscheinlich zum Teil aus den Schwierigkeiten der Methode und aus dem sehr beträchtlichen Einfluss kleiner Versuchsfehler bei der Bestimmung kleiner Konzentrationen, zum Teil auch aus der Thatsache, dass viele Forscher, dem Beispiele Hittorfs folgend, Membranen dieser oder jener Art anwandten, um die verschiedenen Teile der Lösung zu trennen und so ihre Mischung durch Konvektion zu verhindern, während andere wieder Membranen vollständig vermieden.

Bein[1]) zeigte, dass die Anwendung verschiedener Membranen in sehr beträchtlicher Weise den Wert der Überführungszahl beeinflusst; man darf daher wohl einen grossen Teil der Abweichungen diesem Umstande zuschreiben. Eine andere ernste Schwierigkeit besteht darin, dass ein Versuch nur so lange dauern darf, wie keine Konzentrationsänderung in dem mittleren Teile der Lösung auftritt, und bei vielen Salzen beschränkt die Bildung von Wasserstoff- und Hydroxylionen an den Elektroden zufolge ihrer grossen Wanderungsgeschwindigkeit weiter die Dauer des Experiments. Die Bildung der Wasserstoffionen wurde durch die Anwendung einer *Cd*-Anode verringert, und jüngst hat Noyes[2]) diese Schwierigkeit vollständig beseitigt, indem er kleine Mengen Säure und Base der Lösung an der Anode, bezw. der Kathode hinzufügte.

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 439 (1898). [2]) Diese Zeitschr. **36**, 63 (1901).



Die Messungen von Noyes sind wohl die genauesten, die angestellt wurden, und seine Resultate bestätigen wieder den oben aufgestellten Satz.

Die Wichtigkeit, sowie die Notwendigkeit von Widerstandsmessungen gelöster Elektrolyte wurde wiederholt von Hittorf betont; jedoch erst seit der Entwickelung von Kohlrauschs wohlbekannter Methode konnte dieses Problem erfolgreich in Angriff genommen werden.

Aus Leitfähigkeitsmessungen von Salzlösungen leitete dann Kohlrausch[1]) das Gesetz der Unabhängigkeit der Ionenwanderung ab, wonach die molekulare Leitfähigkeit der wässerigen Lösung eines Elektrolyten die Summe zweier Konstanten ist, von denen die eine nur von der Natur des Kations, die andere von der des Anions abhängt; er nahm ferner an, dass diese Konstanten proportional sind der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen $\Lambda \sim U + V$.

Die Werte dieser Konstanten U und V erhält man aus der molekularen Leitfähigkeit, welche die Summe, und aus der Überführungszahl, welche das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten ist, oder aus $U \sim (1-p)\Lambda$ und $V \sim p\Lambda$.

Man fand ferner, dass die molekulare Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung wächst, bis sie endlich bei sehr grosser Verdünnung einen konstanten Wert erreicht. Diese Erscheinung erklärt sich aus der Annahme, dass in konzentrierteren Lösungen nur ein gewisser Teil der Molekeln an dem Transport des Stromes teilnehmen, und dass mit wachsender Verdünnung der Anteil der aktiven Molekeln zunimmt, bis endlich alle dissociiert (ionisiert) sind.

Die molekulare Leitfähigkeit einer Lösung ist gleich der Summe der aktuellen[2]) Beweglichkeiten der beiden Ionen multipliziert mit der Elektrizitätsmenge, die von einem einwertigen Ion mitgeführt wird; letztere ist $\varepsilon = 96540$ Coulombs. Bei unendlicher Verdünnung ist $\Lambda_\infty = \varepsilon(u+v)$, bei anderen Verdünnungen $\Lambda_n = x.\varepsilon(u+v) = \varepsilon(U+V)$, mithin $x = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \frac{U+V}{u+v}$, wobei x der Dissociationskoëffizient ist.

Vorausgesetzt, dass die spezifischen Geschwindigkeiten unabhängig von der Konzentration sind, so sind die wirklichen Geschwindigkeiten bei irgend einer Konzentration $U = x.u$ und $V = x.v$, u und v sind die spezifischen Ionengeschwindigkeiten oder die Geschwindigkeiten,

---

[1]) Wied. Ann. **6**, 1. 26. 213.

[2]) Anm. des Übers. Im Sinne von wirklicher unter den obwaltenden Verhältnissen beobachteter Geschwindigkeit; spezifische Geschwindigkeit oder Beweglichkeit ist dagegen die Geschwindigkeit bei dem Dissociationsgrade 1 und dem Potentialgefälle 1.

mit welcher die Ionen sich unter der Triebkraft von einem Volt pro cm bewegen. Die Ionenbeweglichkeiten erhält man nach Kohlrausch aus denselben durch Multiplikation mit ε. In allen Fällen gilt die Beziehung $U + V = x(u + v)$.

Es fand sich hier ebenso wie bei den Überführungszahlen, dass nur Salze des einfachsten Typus, wie KCl, gut mit der Theorie übereinstimmen; bei Salzen der Erdalkalien und solchen von zwei- und dreiwertigen Metallen tritt allgemein die Schwierigkeit auf, dass die Werte ihrer spezifischen Beweglichkeiten nicht übereinstimmen mit den aus den Messungen verschiedener Salze desselben Metalls berechneten Werten.

Der Gedanke, die Geschwindigkeit der Ionenbewegung direkt durch Beobachtung einer Grenze zu messen, stammt von Lodge[1]), welcher durch eine grosse Anzahl von Versuchen die Bewegung bestimmter Ionen vermöge ihrer Reaktion mit chemischen Indikatoren zu verfolgen suchte; so wurde das Wandern des Cl' durch ein mit Gelatine gefülltes Rohr durch eine schwache Trübung markiert infolge seiner Verbindung mit einer sehr kleinen Menge Silbersalz, welches hineingebracht war, um das Fortschreiten des Anions deutlich zu machen. In ähnlicher Weise wurde das Wandern des $H^{\cdot}$ durch Entfärbung einer sehr schwach alkalischen Phenolphtaleïnlösung angezeigt. Bei anderen Versuchen ging man von der Erwägung aus, dass der Punkt, an welchem zwei von entgegengesetzten Enden desselben Rohres wandernde Ionen einen Niederschlag bilden, das Rohr im Verhältnis der Geschwindigkeiten beider Ionen teilt. Von allen diesen Untersuchungen gaben nur die Messungen von H-Ionen Resultate, die mit denen Kohlrauschs übereinstimmten.

Wie Wetham und Masson bewiesen, ist dieser Umstand einer falschen Annahme über die Verteilung des Potentialfalls im Stromkreise zu verdanken.

Kohlrausch reduziert in seinen Berechnungen über die absolute Geschwindigkeit die gemessenen Geschwindigkeiten auf die von einem Potentialgefälle von 1 Volt pro cm bedingte Geschwindigkeit in der Annahme, dass die Geschwindigkeit proportional der treibenden Kraft ist. Es ist daher die Kenntnis des Potentialgefälles notwendig, bevor man irgend welche Schlüsse aus der beobachteten Geschwindigkeit von Grenzflächen ziehen kann.

In einer auf konstanter Temperatur gehaltenen Lösung hängt der

[1]) Brit. Assoc. Reports 1886, 389.



Widerstand und damit auch das Potentialgefälle von der Konzentration ab; jede Änderung derselben, die während der Elektrolyse auftreten kann, bedingt auch eine entsprechende Änderung des Potentialgefälles.

Die erwähnten Konzentrationsänderungen, sowie ihre Bewegungen während der Elektrolyse wurden von Kohlrausch[1]) erörtert. In seinen Berechnungen geht er von der Annahme aus, dass die Elektroden sehr entfernt von dem betrachteten Teile des Systems sind; die Wirkungen der gewöhnlichen Diffusion sind ebenfalls ausser acht gelassen.

Wenn wir den Fall der Elektrolyse in einer langen, engen Flüssigkeitssäule betrachten und die Bewegungen, welche rechtwinklig zur Länge des Rohres stattfinden können, vernachlässigen, also nur die Bewegungen in der Richtung der Axe ins Auge fassen, so nimmt Kohlrauschs allgemeine Gleichung folgende Form an:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -i\,\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{uc}{\Lambda}\right),$$

in welcher:

c die Ionenkonzentration einer Ionengattung (Kation) bedeutet, da die Konzentration des anderen (Anion) notwendigerweise die gleiche ist,

i ist die Stromstärke,

x die Länge des Rohres,

u die Beweglichkeit des Kations von der Konzentration c,

Λ ist die molekulare Leitfähigkeit der Lösung, wenn v die Beweglichkeit des Anions ist und:

$$\Lambda = (u + v)c.$$

Alsdann ist:
$$\frac{uc}{\Lambda} = \frac{u}{u+v} = (1 - p) = p',$$

wo p' die Überführungszahl des Kations ist; die Gleichung nimmt nun die Form an:
$$\frac{\partial c}{\partial t} = -i\,\frac{\partial p'}{\partial x} = -i\,\frac{\partial p'}{\partial x}\cdot\frac{\partial c}{\partial x}.$$

Daraus folgt, dass eine Konzentrationsänderung nur zustandekommen kann, wenn bereits eine solche dc/dx vorliegt, und zugleich die Überführungszahl mit der Konzentration veränderlich ist. Wenn die Lösung ursprünglich homogen ist, tritt keine Änderung von c ein, selbst wenn p' sich mit c ändert. Wenn indessen die Lösung ursprünglich nicht überall von der gleichen Konzentration ist, sondern etwa ein Teil s der Lösung verdünnter ist als das übrige, dann bleibt, falls $\partial p'/\partial c = 0$ ist,

[1]) Wied. Ann. **62**, 209 (1897).

oder falls keine Änderung in der Überführungszahl vorliegt, s an derselben Stelle, „da ebenso viele Ionen aus der Lösung hinaus wandern wie eintreten.“

Falls aber $\partial p' / \partial c$ positiv ist, d. h. wenn die Überführungszahl der Kationen mit ansteigender Konzentration zunimmt, so bewegt sich s in der Richtung des Stromes vorwärts.

Ist $\partial p' / \partial c$ negativ, so tritt die entgegengesetzte Bewegung ein.

Eine scharfe Grenze zwischen einer konzentrierten und einer verdünnten Lösung desselben Salzes wird weder zerstört noch vom Strome bewegt, wenn p' konstant[1]) ist. Andererseits bewegt sie sich, falls p' variiert, in positiver oder negativer Richtung vorwärts, je nachdem sich p' in der einen oder anderen Richtung verändert. Weiter unten wird gezeigt werden, dass solch eine scharfe Grenze während der Elektrolyse gebildet werden kann, vorausgesetzt dass p' sich derart ändert, dass das nachfolgende Ion langsamer wandert als sein Vorläufer in der Lösung.

Der Fall der Grenzschicht zwischen zwei Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion ist von Kohlrausch in dieser Arbeit erörtert, ebenso von Weber[2]) und Masson[3]). Kohlrausch und Masson kommen unabhängig voneinander zu dem Schlusse, dass die Konzentration der beiden Lösungen sich selbstthätig während der Elektrolyse so einstellt, dass:

$$\frac{c}{c'} = \frac{p}{p'},$$

wobei c und c' die Konzentrationen der beiden Lösungen darstellen und p und p' die Überführungszahlen der nicht gemeinsamen Ionen.

Masson giebt hierzu den experimentellen Beweis für den Fall, wo eine Lösung von $CuCl_2$ einer Lösung von KCl folgt.

Die Stabilität einer derartigen Grenze ist abhängig von dem Verhältnis zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit des nachfolgenden und des voraufgehenden Ions. Die Thatsache, dass die Grenze zwischen gewissen Paaren von Lösungen stabil blieb, sobald der Strom in einer bestimmten Richtung sich bewegte, dass sie dagegen Zeichen von Mischung aufwies bei umgekehrter Stromrichtung, wurde zuerst von Whetham[4]) erklärt.

Einige Erscheinungen bei der Berührung zweier Lösungen wurden

---

[1]) Eine derartige Grenze geht offenbar durch Diffusion verloren, sofern nicht spezielle Bedingungen für ihr Bestehenbleiben erfüllt werden.

[2]) Sitzungsberichte der königl. Akad. der Wiss. Berlin **1897**, 936.

[3]) Phil. Trans. Roy. Soc. **192**, 331 (1899); Diese Zeitschr. **29**, **501** (1898).

[4]) Phil. Trans. Roy. Soc. 1893, 337.

schon früher von Gore[1]) beobachtet, jedoch nicht vom vorliegenden Standpunkte aus betrachtet.

Weber weist mathematisch nach, dass die Grenze stabil ist, wenn das langsamere Ion dem schnelleren folgt. Der experimentelle Beweis dafür wurde unabhängig davon von Masson gegeben, welcher fand, dass die relativen Geschwindigkeiten von $K^{\cdot}$- und Cl'-Ionen in KCl die gleichen waren, gleichviel ob dem Anion das Chromat- oder das Weinsäureion folgte.

Für die Geschwindigkeit der Grenze bei Erfüllung der genannten Bedingung giebt Weber folgende Gleichung:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{iu}{(u+v)c},$$

in welcher die Zeichen dieselbe Bedeutung haben wie zuvor. Die Geschwindigkeit ist also bestimmt durch u und c, also die Geschwindigkeit und Ionenkonzentration des vorangehenden Ions. Für die Aniongrenzen ist $\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{iv}{(u+v)c_1}$; also, wenn $c = c_1$ ist, so giebt die relative Geschwindigkeit der beiden Grenzflächen zugleich das Verhältnis u/v.

Wenn andererseits das nachfolgende Ion die grössere Geschwindigkeit hat, so sind die Geschwindigkeiten der beiden Ionen durch die Gleichungen gegeben:

$$\frac{dx_1}{dt} = \frac{iu^2}{u_1(u_1+v_1)c}$$

und:

$$\frac{dx_2}{dt} = \frac{iu_1}{(u_1+v_1)c},$$

wo u und v die Geschwindigkeiten des vorangehenden, u_1 und v_1 die des folgenden Ions sind.

Die beiden Ionen bewegen sich nicht mehr mit derselben Geschwindigkeit, sondern es tritt Mischung ein, so dass man keine stabile Grenze erwarten kann.

Whetham[2]) vermied völlig den Gebrauch von Gelatine und mass die Geschwindigkeit der Grenzen zwischen zwei Elektrolyten mit gemeinsamem Ion. Durch Anwendung des Kunstgriffes, Lösungspaare auszuwählen, welche den gleichen oder nahezu den gleichen spezifischen Widerstand besitzen, erhielt er ein nahezu gleichmässiges Potentialgefälle für die ganze Säule. Er war so im stande, die beobachteten Geschwindigkeiten in diejenigen umzurechnen, welche durch ein Potentialgefälle von 1 Volt pro cm bewirkt werden würden.

---

[1]) Roy. Soc. Proc. 1880—1881. [2]) Loc. cit.

Obschon, wie oben erwähnt, von Whetham die Bedingungen für die Stabilität der Grenze bestimmt wurden, sind seine experimentell erhaltenen Werte die Mittel von zwei Messungsreihen, bei welchen sich die Grenzen abwechselnd in entgegengesetzter Richtung bewegen, gewöhnlich mit geringen Unterschieden in der Geschwindigkeit.

Die Mehrzahl seiner Werte zeigt sehr gute Übereinstimmung mit den von Kohlrausch berechneten, und die Messungen in ihrer Gesamtheit bildon die erste direkte Bestätigung der Theorie. Der Beweis für die Thatsache, dass die Geschwindigkeit dem Potentialgefälle proportional ist, wird auch in dieser Arbeit gegeben.

In einer zweiten Arbeit[1]) mass Whetham die Geschwindigkeit einer Anzahl Ionen in Gelatinelösung: bei einigen dieser Experimente markierte er die Lage der Grenze mittels chemischer Indikatoren. Die Resultate zeigen gute Übereinstimmung mit Kohlrauschs Zahlen.

Masson[2]), der gelatinierte Lösungen des Salzes anwendet, vergleicht direkt die Geschwindigkeit der Anionen- und Kationengrenzen, welche, wie er beweist, allein von der Natur der Ionen abhängig sind, vorausgesetzt, dass gewisse Bedingungen erfüllt werden; das Potentialgefälle ist zwar unbekannt, jedoch das gleiche für beide Grenzen, sobald zwischen diesen die Konzentration und somit der Widerstand an allen Stellen derselbe ist. Seine Versuche bilden einen schlagenden Beweis für die Kohlrauschsche Theorie, indem er zeigte, dass man den Strom aus Messungen der Geschwindigkeiten beider Grenzen berechnen kann.

Die allgemeine Theorie der Elektrolyse lässt sich kurz zusammenfassen in der Gleichung:

$$i = A\frac{n}{\varepsilon}(U + V) = A\frac{n}{\varepsilon}(u + v)\pi x,$$

da die beobachteten Geschwindigkeiten $U = \pi \times u$, und $V = \pi \times v$ sind. In dieser Gleichung bedeutet:

i die durch das Galvanometer gemessene Stromstärke,
A den Querschnitt des leitenden Mediums,
n die Normalität der Lösung,
ε das elektrochemische Äquivalent von H,
U und V die beobachteten Geschwindigkeiten der Kationen, resp. Anionen (für den herrschenden Potentialfall π),
u und v die spezifischen Geschwindigkeiten derselben (für das Potentialgefälle 1 Volt / cm),
x den Dissociationsgrad,
π das Potentialgefälle.

[1]) Phil. Trans. **186**, 507 (1895). [2]) Loc. cit.



Masson zeigt in seiner Arbeit, dass das Verhältnis $\frac{i\varepsilon}{An(U+V)}$ für eine Anzahl von Salzen des einfachsten Typus $=1$ ist; jedoch geben auch hier Salze vom Typus des Magnesiumsulfats (in Gelatine gemessen) für diese Gleichung Werte, die beträchtlich von der Einheit abweichen. Ähnlich verhalten sich konzentriertere Lösungen von Kalium-, Natrium- und Lithiumsulfat.

Masson und Whetham benutzen als Indikatoren Lösungen, die charakteristisch gefärbte Ionen enthalten. Dieser Umstand beschränkt notwendigerweise die Methode, da man keine grosse Auswahl von gefärbten Anionen hat, und da es keines giebt, welches nicht einen Niederschlag mit den Schwermetallen und den alkalischen Erden gäbe. Whethams erste Methode unterliegt noch der weiteren Einschränkung, dass es nur wenige Lösungspaare giebt, die alle für ihre Anwendung nötigen Bedingungen erfüllen: sie zieht auch die Konzentrationsänderungen nicht mit in Betracht, die auftreten können, wenn die Überführungszahlen, sowie die Leitfähigkeiten beider Salze nicht identisch sind.

Nernst[1]) hat ein Vorlesungsexperiment beschrieben, welches die Wanderung einer gefärbten Grenze zwischen $KMnO_4$ und KNO_3 zeigt. Der Erfolg des Versuches hängt von der Wahl der Lösungspaare ab, deren Ionen auf jeder Seite der Grenze dieselben spezifischen Geschwindigkeiten besitzen müssen, eine Bedingung, die bei Anwendung von MnO_4- und NO_3-Ionen erfüllt ist.

Dem Verfasser[2]) ist es gelungen, Massons Methode nach zwei Richtungen hin auszudehnen.

Die erste Ausdehnung besteht im Ersatz der gelatinierten Lösungen durch wässerige Lösungen der zu messenden Salze. Hierdurch können Salze, welche mit Gelatine nicht erstarren, untersucht werden. Die zweite beruht auf der Thatsache, dass sich die Möglichkeit zeigte, die Grenze zwischen zwei farblosen Lösungen auf Grund der Verschiedenheit ihres Brechungsvermögens zu beobachten, so dass man auf die Anwendung gefärbter Indikatorlösungen verzichten kann.

Diese Methode vergleicht die Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen und Kationen und bestimmt daher das Verhältnis $\frac{V}{U}$, oder $\frac{V}{U+V}$; wie wir sehen werden, misst sie auch bei Anwendung von Salzen des Typus $NaCl$ die aktuelle Geschwindigkeit $U = xu$ für irgend eine Konzentration. Das wesentliche Prinzip dieser Methode

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 308 (1897).

[2]) Chem. Soc. Journ. **79**, 414 (1901).



besteht darin, dass man die zu messende Flüssigkeit zwischen zwei gelatinierte Abteilungen[1]) einschliesst, welche die Indikatoren gelöst enthalten, und so die Verschiebung der Flüssigkeit während des Verlaufes eines Versuches verhindert.

Eine grosse Zahl verschiedenartiger Apparate wurde probiert, und es fand sich, dass für Messungen der einfachsten Salztypen der in Fig. 1 abgebildete Apparat der zweckmässigste ist[2]).

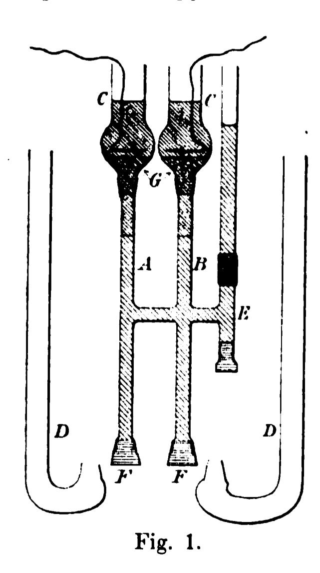


Fig. 1.

In der Abbildung bedeuten *A* und *B* zwei sorgfältig ausgewählte, gut kalibrische Glasrohre von gleichem Querschnitt; sie sind durch ein kurzes Rohrstück von weiterem Durchmesser verbunden. Das Rohr *B* besitzt noch ein Ansatzrohr *E*, so dass die Flüssigkeit während der Messung unter Atmosphärendruck steht.

Jedes Rohr kann an beiden Enden mit den Gefässen *C C* und *D D* versehen werden, welche sorgfältig eingeschliffen sind. Für einen Versuch füllt man zwei dieser Gefässe (*CC*, wenn die Indikatorlösungen leichter, *DD*, wenn sie schwerer als die zu messende Lösung sind) bis zur Höhe von 2·5 cm mit einer Gelatinelösung des anzuwendenden Indikators.

Die offenen Enden der Rohre wurden zuerst mit Gummistopfen *F* verschlossen, sodann der Apparat mit der Lösung gefüllt und die Kammern *CC* so aufgesetzt, dass sie keine Luftblasen einschliessen. Der Apparat wird dann vollkommen in ein Wasserbad getaucht, welches parallele Wände von gutem Spiegelglas besitzt, damit die Ablesungen nicht durch ungleichmässige Brechung an der Glasfläche beeinflusst werden können.

Die Elektroden werden sodann eingesetzt, und der Strom wird dadurch geschlossen, dass man in die Zellen Lösungen desselben Indikators giesst, den auch die Gelées enthalten.

Alsdann rücken die Grenzen, die zuerst mit den zwischen der Gelatine und der wässerigen Lösung zusammenfallen, kurz nach Schlies-

---

[1]) Statt Gelatine wurde eine Porzellanmembran versucht, aber es fand sich immer, dass die Flüssigkeit durch die Membran hindurch in der Richtung der Anode gepresst wurde, jedenfalls wegen elektrischer Endosmose.

[2]) Diesen Apparat kann man abändern, indem man das Rohr mit der Elektrodenkammer durch Gummischlauch verbindet, wie in Fig. 3.

sung des Stromes in die Rohre *A* und *B* vor. Die Gegenwart der Gelatine kann daher keinen Einfluss auf ihre Geschwindigkeit haben, die einzig und allein durch die Natur des vorangehenden Ions und durch das Potentialgefälle bedingt wird, vorausgesetzt, dass gewisse gleich aufzuführende Bedingungen erfüllt sind.

Es wurde bereits betont, dass weder die zu messende, noch die Indikatorlösung gefärbt zu sein braucht, da in den meisten Fällen eine gute Grenze durch den Unterschied im Brechungsindex [1]) beider Lösungen sichtbar gemacht wird.

Das Auftreten einer derartigen Grenze wurde schon vorher von Lenz [2]) festgestellt in einem Falle, wo $CdCl_2$ hinter $NaCl$ wanderte. Bein [3]) erwähnt dieselbe Grenze für das gleiche Lösungspaar.

Unter einer guten Grenze verstehen wir eine Grenze, die unter einem konstanten Potentialgefälle mit konstanter Geschwindigkeit wandert, oder deren Geschwindigkeitsänderungen den Änderungen des Potentialgefälles proportional sind [4]).

Für die Erzeugung und Erhaltung einer derartigen Grenze sind folgende Bedingungen erforderlich:

1. Die spezifische Geschwindigkeit des Indikatorions muss geringer sein als die des zu messenden Ions.

2. Das Indikatorion darf nicht mit den zu untersuchenden Lösungen Niederschläge bilden.

3. Während der Elektrolyse dürfen in den Kammern keine Ionengattungen entstehen, welche schneller wandern als das zu messende Ion; sie würden es überholen und so das Potentialgefälle innerhalb einer oder beider Grenzen verändern.

4. Die spezifisch leichtere Lösung muss sich über der schwereren befinden.

5. Der Widerstand des Indikators darf nicht viel grösser sein als der Widerstand der Lösung, welcher er folgt.

---

[1]) Diese Refraktionsgrenze kann man einem grossen Zuhörerkreis als Vorlesungsexperiment mit Hilfe einer Projektionslampe vorführen, da sie auf einem Schirm sehr klar und deutlich zu sehen ist: siehe Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 1012 (1901).

[2]) Mém. Acad. St. Petersburg **30**, Nr. 9, 1882.

[3]) Diese Zeitschr. **27**, 9 (1898).

[4]) Der beste Beweis für die Brauchbarkeit zweier zusammengehöriger Grenzen liegt in der Thatsache, dass ihre Geschwindigkeiten in einem konstanten Verhältnis stehen; ist das Verhältnis nicht konstant, so ist eine, oder beide sind schlecht, und durch Aufzeichnen der Geschwindigkeitskurve kann man leicht feststellen, welche von beiden Grenzen die Bedingungen erfüllt.



6. Das Potentialgefälle muss innerhalb gewisser Grenzen liegen, welche von der Natur der die Grenzfläche bildenden Lösungen abhängen.

Man muss ausserdem das Rohr so wählen, dass bei dem erforderlichen Potentialgefälle die Stromstärke 0·03 Ampère nicht überschreitet. Oberhalb dieser Grenze liegt Gefahr vor, dass die Gelées schmelzen. Es fand sich indessen, dass es bei einem Rohre von kleinerem Querschnitt als 0·08 qcm grosse Schwierigkeiten bietet, die Stellung der Grenzfläche aufzufinden.

Die ersten drei dieser Bedingungen wurden bereits von Masson für Messungen in Gelatine angegeben. In wässerigen Lösungen kann eine Refraktionsgrenze unter Umständen auch ohne Erfüllung der Bedingungen 1. und 3. herbeigeführt werden, jedoch ihre Geschwindigkeit ist, wie wir aus den angeführten Gleichungen Webers ersehen können, nicht mehr die des Ions in der mittleren Lösung. Bedingung 4. ist selbstverständlich, indessen ist zu betonen, dass die Kenntnis der Dichtigkeitsdifferenzen äquivalenter Lösungen nicht genügt; denn während der Elektrolyse tritt eine Konzentrationsänderung in dem Sinne ein, dass die Indikatorlösung (vorausgesetzt, Bedingung 1. ist erfüllt) geringere Konzentration annimmt, als die zu messende Lösung[1]), und es kann sich ereignen, und tritt auch mitunter ein, dass die unten befindliche Indikatorlösung, obgleich ihre äquivalente Lösung schwerer ist, als die der zu messenden Lösung, infolge Konzentrationsänderung leichter wird und infolgedessen in der darüber geschichteten Lösung aufsteigt. Die Folge davon ist, dass man keine Grenze erhält. Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn einer 2-norm. KCl-Lösung $CuCl_2$ in 2-norm. Lösung folgt. Nach der Gleichung $\frac{c}{c'} = \frac{p}{p'}$ wird die Konzentration der Kupferlösung auf 1·2-normal reduziert, ihr spezifisches Gewicht ist dann $= 1{\cdot}0711$, während die des 2-norm. $KCl = 1{\cdot}0886$ ist.

Aus diesem Grunde kann $CuCl_2$, obgleich sein spezifisches Gewicht nach Berechnungen aus Valsons[2]) Moduln viel grösser als das von KCl ist, nicht als Indikator für letzteres von unten her benutzt werden. An den experimentellen Beweis dieser Konzentrationsänderungen, den uns Masson gab, schliesst sich ein anderer qualitativer Beweis an, der auf folgender Erscheinung beruht: Wenn bei einem Versuche Lithium oder Magnesium hinter Kalium in einer Lösung von Kaliumchromat wandert, so dass sich elektrolytisch eine Lösung von Lithium- oder Magnesiumchromat bildet, die über der Kaliumchromatlösung liegt, so

[1]) Siehe oben S. 646, auch Masson, loc. cit. S. 515 und folgende Abhandlung.

[2]) Siehe z. B. Nernst, Theoretische Chemie S. 333.



erkennt man deutlich, dass die Indikatorlösung heller gefärbt ist als die zu messende Lösung. Da nun die Farbe allein vom Anion abhängt, so beweist dies, dass die Konzentration des letzteren in der Indikatorlösung geringer ist.

Ein direkterer und entscheidenderer Beweis wurde auf folgende Weise erlangt.

Verwandt wurde ein Apparat, wie ihn Fig. 2 zeigt. Die Rohre *A* und *B* hatten keine Schliffe, um die Anoden- und Kathodenkammer aufzunehmen, sondern besassen dafür Stücke von dickem, starkem, mit Kupferdraht befestigtem Gummischlauch, um die Kammern *C* und *C'* einzusetzen.

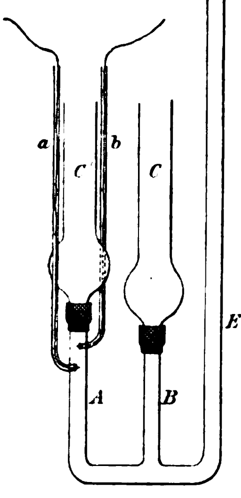


Fig. 2.

Es fand sich, dass während des Verlaufes eines Versuches letztere sich nicht verschieben, und um die Gefahr zu beseitigen, dass die Gelées vom Strome geschmolzen werden könnten, wurden die unteren Enden der Gefässe *C* und *C'* ein wenig weiter als die Rohre *A* und *B* gemacht. Das Rohr *E* dient dem doppelten Zwecke, einerseits als Griff oder Halter, mittels dessen der Apparat befestigt werden kann, andererseits um eine geringe Zusammenziehung oder Ausdehnung der Flüssigkeit infolge ungleicher Erwärmung zu gestatten.

a und *b* sind zwei an das Rohr *A* eingesetzte Glasröhren, durch welche zwei platinierte Platindrähte eintreten.

Das Rohr *A* mit den beiden Platinspitzen dient als Elektrodengefäss zur Leitfähigkeitsmessung der zu untersuchenden Flüssigkeit.

Die Kapazität des Apparates wurde vorher durch Messung einer Lösung von bekannter Leitfähigkeit bestimmt. Der ganze Apparat wurde sodann mit einer Lösung von 0·5-norm. KCl gefüllt und die Kammern eingesetzt, nachdem *C'* mit $LiCl$-Gelée gefüllt war. Darauf wurde die Leitfähigkeit der KCl-Lösung gemessen, und der Strom geschlossen. Nachdem die Grenze einen Punkt erreicht hatte, der genügend weit unterhalb der zweiten Platinspitze lag, so dass beide Spitzen innerhalb der Indikatorlösung sich befanden, wurde der Strom unterbrochen und wiederum die Leitfähigkeit bestimmt. Hieraus wurde die spezifische Leitfähigkeit des $LiCl$ berechnet und daraus nach den Kohlrausch-schen Leitfähigkeitstabellen die entsprechende Konzentration bestimmt. Die Konzentration des $LiCl$, welches hinter der 0·5-norm. KCl-Lösung wanderte, wurde so zu fast genau 0·4-norm. gefunden.

Die so gewonnene Bestätigung ist nur qualitativer Natur, da nach der Theorie, unter Anwendung von Hittorfs Überführungszahlen, die Konzentration 0·278-norm. hätte sein sollen.

Das Verhältnis der Widerstände, wie es in Bedingung 5 angeführt wird, ist wegen der Verteilung der Wärmewirkung des Stromes von Wichtigkeit. Letzteres ist in jedem Teile des Stromkreises dem Widerstande des betreffenden Teiles proportional. Hieraus ergiebt sich folgender Übelstand: Tritt in einer Flüssigkeitssäule eine kurze Flüssigkeitsschicht auf, deren Widerstand bedeutend grösser ist als an den anderen Stellen, so wird in ihr die Erwärmung entsprechend grösser, es treten Konvektionsströme auf, und es findet Mischung statt, so dass die Grenze wenn auch nicht zerstört, so doch abgewaschen wird und schneller oder langsamer vorrückt, als sie sollte, je nachdem der Indikator über oder unter der zu messenden Flüssigkeit liegt. Als Beispiel des Unterschiedes im Widerstande zweier Lösungen wollen wir das System betrachten, bei dem $CdCl_2$ auf KCl folgt.

Ist die Konzentration letzterer Lösung 2·0-norm., so hat sie einen spezifischen Widerstand von 5·4 Ohm, die Konzentration der $CdCl_2$-Lösung wird dann 1·0-norm., und ihr Widerstand = 44·6 Ohm, d. h. die Wärmewirkung im Indikator wird 8·25 mal grösser als in der übrigen Lösung; infolge davon stellte es sich als unmöglich heraus, Lösungen von Kadmium- oder Kupfersulfat als Indikator für Kaliumsalze zu verwenden.

Die Formeln von Kohlrausch und Weber lassen infolge Vernachlässigung der Diffusion nicht erkennen, dass die Stabilität einer Grenze irgendwie vom Potentialgefälle abhängt. Es fand sich jedoch, dass dasselbe von der grössten Wichtigkeit ist.

Als Resultat einer grossen Anzahl von Beobachtungen konnte festgestellt werden, dass für die meisten Lösungspaare ein bestimmter Bereich des Potentialgefälles existiert, welcher gute und stabile Grenzen hervorrufen kann. Unterhalb eines gewissen Potentialgefälles kann man bei farblosen Lösungen keine Grenze beobachten. Im Falle einer gefärbten und einer farblosen Lösung kann man nur ein Abblassen der Farbe feststellen. Oberhalb des angeführten Potentialbereiches wird die Grenze für die Beobachtung unbrauchbar, weil die zu grosse Stromdichte und die davon abhängige Erwärmung ein „Abwaschen“ und „Mischen“ der Grenze verursacht. Für wenige Lösungspaare ergab es sich als unmöglich, unter den versuchten Bedingungen eine Refraktionsgrenze zu erlangen.

Das Potentialgefälle wurde in allen Fällen auf Grund der Annahme

berechnet, dass die Lösung innerhalb der beiden Grenzen homogen ist, also überall von der gleichen Konzentration und dem gleichen spezifischen Widerstande ist. Nach dem für Elektrolyte gültigen Ohmschen Gesetze ist $e = i.w$; aus dem spezifischen Widerstande w kann man den Widerstand von 1 cm der Flüssigkeitssäule mittels Division durch den Querschnitt des Rohres berechnen; mithin ist das Potentialgefälle $\frac{d\pi}{dx} = \frac{i.w}{A}$, in welcher Gleichung i den Strom, w den spezifischen Widerstand und A den Querschnitt der Flüssigkeitssäule bedeutet.

Ein schlagender Beweis für den Einfluss des Potentialgefälles auf die Grenze zeigt sich in dem Falle einer 1-norm. Lösung von $BaCl_2$ unter Anwendung des Apparates, Fig. 1. Bei $MgCl_2$ und $NaAc$ als Indikatoren befindet sich die Aniongrenze zwischen $BaAc_2$ und $BaCl_2$ und sei dargestellt durch $Ba\frac{Ac}{Cl}$, die Kationgrenze liegt zwischen $MgCl_2$ und $BaCl_2 = \frac{Mg}{Ba}Cl$. Setzt man den Versuch mit einem Potentialgefälle von 1 Volt pro cm in Gang, so tritt eine leidliche, aber nicht sehr gute Aniongrenze auf, jedoch von einer Grenze am anderen Ende ist nichts zu sehen; steigert man die Spannung auf 1·2 Volt, so ist die Aniongrenze sehr scharf und leicht zu erkennen. An der Kationseite sah man die Gasflamme, sobald man durch das Fernrohr des Kathetometers blickte, etwas verzerrt, doch war noch keine Grenze zu sehen. Bei einer Spannung von 1·5 Volt zeigte die Aniongrenze Zeichen von „Abwaschung", während die Kationgrenze für eine Ablesung noch zu undeutlich war. Bei 2·0 Volt wurde sie gut und deutlich, von der Aniongrenze dagegen stiegen kleine Wirbel auf, sie wurde wellig und scharf, wie mit einem Messer geschnitten. Bei weiter wachsendem Potentialgefälle bleibt die Kationgrenze gut bis ungefähr 3·5 Volt, von da ab zeigt auch sie Zeichen der Abwaschung und der damit zusammenhängenden Mischung.

Für die Bestimmung des Verhältnisses $\frac{V}{U}$ oder $\frac{V}{U+V}$ für Salze, welche gleich $BaCl_2$ ein verschiedenes Potentialgefälle an den beiden Grenzen erfordern, wurde eine Form des Apparates, wie sie Fig. 3 vorstellt, für praktisch gefunden.

Hier sind drei Röhren vorhanden, die für die Messung zu verwenden sind, dieselben sind mit A, B und C bezeichnet. Die Querschnitte dieser Rohre sind verschieden, jedoch jede ist sorgfältig kalibriert und ihr Volum bestimmt. Da das Potentialgefälle $\frac{d\pi}{dx} = \frac{iw}{A}$ ist, so folgt daraus, dass man durch die Wahl von Rohren verschiedener Grösse irgend ein

erforderliches Verhältnis zwischen den Potentialgefällen an den beiden Grenzen leicht herstellen kann. Die Praxis ergab, dass drei verschiedene Rohrgrössen für alle vorkommenden Fälle genügen, wenn die Verhältnisse der Querschnitte ungefähr 1 : 1·5 : 2·25 sind. Bei diesem Apparate, ebenso wie bei dem in Fig. 2, sind die Elektrodenkammern nicht in die Rohre eingeschliffen, sondern mit Hilfe von dicken Gummirohrstücken befestigt; das Rohr *G* dient sowohl als Halter, durch welchen der Apparat in einer Klammer festgehalten wird, als auch wie *E* in Fig. 1 und 2, um der Ausdehnung der Flüssigkeit Raum zu geben.

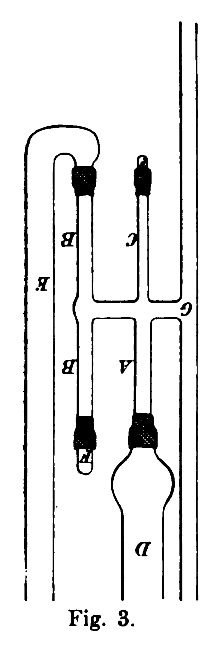


Fig. 3.

Der abgebildete Apparat gestattet die Anwendung folgender Kombinationen: Die Rohre *A* und *B* können auf dreierlei Weise benutzt werden: Beide Indikatoren können in den Kammern *D* von oben angewandt werden; ein Indikator kann von oben, der andere von unten in den Kammern *D*, bezw. *E* benutzt werden; beide Indikatoren können von unten in Gefässen *E* gebraucht werden. In der gleichen Art können die Rohre *B* und *C* kombiniert werden, während mit *A* und *C* der Apparat nur in der zweiten der drei Arten benutzt werden kann; bei Anwendung eines zweiten ähnlichen Apparates, in dem die Rohre *C* und *B* vertauscht sind, kann man alle möglichen Kombinationen dieser drei Rohre zu je zweien herstellen.

Für die Berechnung von $\frac{V}{U}$ aus der beobachteten Geschwindigkeit braucht man, da letztere dem Potentialgefälle proportional, und dieses umgekehrt proportional dem Querschnitt ist, die Geschwindigkeit der Grenze in einem Rohre nur mit dem Verhältnis beider Querschnitte zu multiplizieren. Bei Anwendung der Rohre *A* und *C*, deren Querschnitte α und γ sind, ist also das Verhälnis der Ionenbeweglichkeiten, wenn U' und V' die wirklich beobachteten Geschwindigkeiten der Grenzen sind, durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{U}{V} = \frac{\alpha}{\gamma} \cdot \frac{U'}{V'}.$$

In Tabelle 1 sind die Potentialgefälle angegeben, welche bei 38 verschiedenen Lösungspaaren messbare Grenzen ergaben. Ausser diesen in der Tabelle angegebenen wurden noch folgende untersucht, jedoch ohne gute Grenzen zu bekommen:

$$H\frac{C_2H_3O_2}{NO_3},\quad H\frac{C_2O_4}{NO_3},\quad H\frac{C_6H_4SO_3}{NO_3}\ \left(0{\cdot}5\text{-norm.}\ \frac{Ca}{Cu}SO_4\right)\ \frac{Mg}{Li}Cl,$$

$$\frac{Li}{Mg}Cl,\quad \frac{Cu}{Li}Cl,\quad \frac{Li}{Cu}Cl,$$

ferner $CdCl_2$ als Indikator für 2-norm. Lösungen von KCl, $LiCl$, $MgCl_2$ und $CaCl_2$.

In der ersten Reihe der Tabelle ist das System angegeben, welches die Grenze bildet; so stellt $K\frac{Ac}{Cl}$ die Grenze zwischen einem Acetat und Chlorid dar, deren gemeinsames Kation Kalium ist. In allen Fällen ist das Indikatorion über das gemessene Ion gesetzt.

Die Konzentration der mittleren Lösung ist in der obersten Zeile der Tabelle angegeben. Eine Normallösung heisst hier, wie in der ganzen Arbeit, eine solche, welche 1 g-Äquivalent Salz in 1 Liter Lösung enthält. In den Reihen *A* sind für jede Konzentration der verschiedenen Grenzen die Potentialgefälle angegeben, welche gute und messbare Refraktionsgrenzen hervorriefen.

In den Reihen *B* sind die äussersten Werte der Spannung angegeben — wo solche überhaupt bestimmt sind, — innerhalb deren man eine derartige Grenze erwarten kann. So ist z. B. für 0·5-norm. $Mg\frac{Ac}{Cl}$ der unterste Wert 1·5 Volt, der oberste 1·9 Volt pro cm. Eine sehr schwache und undeutliche Grenze kann man noch bei 1·39 Volt erhalten, jedoch ist ihre Geschwindigkeit nicht konstant. Über 1·90 Volt wird die Grenze „abgewaschen“.

Obgleich die Prüfung der Tabelle bei ihrer Durchsicht keine Regelmässigkeiten schlagender Art aufweist, so erkennt man doch, dass im allgemeinen, je langsamer die grenzbildenden Ionen sind, desto grösser das erforderliche Potentialgefälle ist. Andererseits findet man wider Erwarten, dass die erforderliche Spannung für die Grenze zwischen dem gleichen Ionenpaar mit der Natur des gemeinsamen Ions variiert. Dies zeigt sich sehr deutlich im Falle der $\frac{Ac}{Cl}$-Grenze; hier ist, falls *Na* das Kation bildet, 0·73 Volt mehr als ausreichend, um die Stabilität der Grenze zu sichern, während bei den Kationen *Ba*, *Ca* oder *Mg* schon in minimo ein höheres Potentialgefälle erforderlich ist. Dasselbe Verhalten zeigt sich bei der Grenze $\frac{Li}{K}$; ist *Cl* das gemeinsame Ion, so ist 0·82 Volt mehr als genug, bei $Fe^{\cdot\cdot\cdot}Ox$[1]) da-

[1]) Dieses Zeichen sei als Abkürzung für das komplexe Anion der Ferrioxalate benutzt.

Tabelle 1.

Grenze	A.	B.	$n = 0.5$ A.	$n = 0.5$ B.	$n = 1.0$ A.	$n = 1.0$ B.	$n = 2.0$ A.	$n = 2.0$ B.
$K\frac{Ac}{Cl}$	—	—	0·82	—	—	—	0·84	—
$Na\frac{Ac}{Cl}$	—	—	0·735	—	1·13	—	0·92	—
$Li\frac{Ac}{Cl}$	—	—	1·57—1·98	—	1·06	—	1·94	1·1 —2·3
$Ba\frac{Ac}{Cl}$	—	—	1·06	—	1·25	1·1—1·6	1·02	—
$Sr\frac{Ac}{Cl}$	—	—	1·40	—	1·02	—	1·32	1·0 —1·6
$Ca\frac{Ac}{Cl}$	—	—	1·2	0·916—1·61	1·18	—	1·2	0·86—1·61
$Mg\frac{Ac}{Cl}$	—	—	1·7	1·55 —1·90	1·53	—	1·25—1·41	—
	$n = 0.2$							
$Mg\frac{Ac}{SO_4}$	2·38	—	2·05	—	2·1	—	2·26	1·1 —
$Cu\frac{Ac}{SO_4}$	—	—	1·6	1·14—2·7	1·6	—	1·6	—
$K\frac{Ac}{CrO_4}$	—	—	1·46—1·89	—	—	—	0·935—1·47	—
$K\frac{Ac}{Fe^{'''}Ox}$	—	—	2·6 —4·25	—	—	—	—	—
$K\frac{Br}{OH}$	—	—	0·81—1·23	0·81	—	—	—	—
$Na\frac{Br}{OH}$	1·40	—	1·02—	1·02—2·10	—	—	—	—
	$n = 0.1$							
$K\frac{Ac}{Br}$	1·213	—	0·981	—	1·192	—	0·841	—
$Na\frac{Ac}{Br}$	1·07	—	0·906	—	1·04	—	—	—
$\frac{Li}{K}Cl$	—	—	0·82	—	—	—	0·84	—
$\frac{Li}{K}OH$	—	—	0·81—1·23	0·81—	—	—	—	—
$\frac{Li}{K}CrO_4$	—	—	1·39—2·74	—	—	—	0·89—2·2	—2·3
$\frac{Li}{K}Br$	1·21	—	0·981	—	1·192	—	0·85	—
$\frac{Li}{K}Fe^{'''}Ox$	—	—	2·43	2·15—3·28	—	—	—	—
$\frac{Li}{Na}Cl$	—	—	0·735	—	1·13	—	0·923	—
$\frac{Li}{Na}Br$	—	—	0·906	—	—	—	—	—

Grenze	$n = 0{\cdot}2$		$n = 0{\cdot}5$		$n = 1{\cdot}0$		$n = 2{\cdot}0$	
	A.	B.	A.	B.	A.	B.	A.	B.
$\frac{Ag}{H} NO_3$	0·48—0·79	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{K}{H} NO_3$	0·70—1·20	—	0·3—0·60	0·238—0·85	—	—	—	—
$\frac{Cd}{Li} Cl$	—	—	2·40	—	1·55	—	—	—
$\frac{Mg}{Ba} Cl$	—	—	2·56	—	2·00	1·60—3·50	2·56	—3·57
$\frac{Mg}{Sr} Cl$	—	—	1·40	—	1·02	—	—	—
$\frac{Mg}{K} CrO_4$	—	—	2·50—	2·0—	—	—	—	—
$\frac{Mg}{Ag} NO_3$	—	—	2·02[1]	—	—	—	—	—
$\frac{Cu}{Sr} Cl$	—	—	—	—	—	—	2·51	—
$\frac{Cu}{Ca} Cl$	—	—	—	—	—	—	2·29	—
$\frac{Cu}{Mg} Cl$	—	—	—	—	—	—	2·05	—
$\frac{Cu}{Ag} NO_3$	—	—	2·79—3·32[1]	2·22	—	—	—	—
$\frac{Cd}{Ca} Cl$	—	—	1·13—1·50	—	1·18	—	—	—
$\frac{Cd}{Mg} Cl$	—	—	1·50	—	1·53	—	—	—
$\frac{Cd}{Mg} SO_4$	2·38	—	2·05	—	2·10	—	2·26	1·1—
$\frac{Cd}{Cu} SO_4$	—	—	—	—	3·66	—	3·06	2·54
$\frac{Al}{Cu} SO_4$	—	—	3·04	—	3·36	—	—	—

gegen ist die niedrigste Spannung, welche eine stabile Grenze liefert, 2·5 Volt.

Grössere Regelmässigkeiten und eine annehmbare Erklärung für die Schwierigkeit, in gewissen Fällen eine gute Grenze zu bekommen, fanden sich, wenn man statt des Potentialgefälles in der gemessenen Lösung den Potentialsprung vom Indikator zur Lösung betrachtete, oder mit anderen Worten, die Differenz der Potentialgefälle in den beiden Teilen des Systems. Um diese zu erhalten, ist die Kenntnis der Leitfähigkeit im Indikator nötig, letztere kann mit genügender Annäherung

[1]) Grenze gut, jedoch Gelee geschmolzen.

aus den Überführungszahlen der zwei Ionen berechnet werden, welche die Konzentrationsänderung bedingen, ferner aus Kohlrauschs Leitfähigkeitstabellen.

Tabelle 2 enthält die Potentialdifferenzen für einige Grenzen, für welche die Daten der erforderlichen Rechnung vorhanden sind. Die Zahlen unter „Potentialgefälle (A)" geben die Spannung für das Hervorrufen der einzelnen Grenzen an; in den wenigen Fällen, wo das

Tabelle 2.

Formel	n	A	B	$E_1 - E_2$
$\frac{K}{H} NO_3$	0·574	—	0·20	1·18
$\frac{Li}{K} Cl$	0·5	0·82	—	1·16
$\frac{Li}{K} Br$	0·5	0·98	—	1·10
$\frac{Li}{Na} Cl$	0·5	0·73	—	0·45
$\frac{1/2\,Mg}{Li} Cl$	2·0	2·00	—	0·01
$\frac{1/2\,Mg}{1/2\,Ba} Cl$	1·0	—	1·60	0·65
$1/2 \frac{Mg}{Sr} Cl$	1·0	—	1·02	0·28
$1/2 \frac{Cd}{Ca} Cl$	0·5	1·15	—	1·69
—	2·0	0·65	—	1·92
$1/2 \frac{Cd}{Mg} Cl$	1·0	1·53	—	2·82
—	2·0	1·25	—	2·67
$\frac{1/2\,Cd}{Li} Cl$	0·5	1·06	—	1·04
$1/2 \left(\frac{Cd}{Mg} SO_4\right)$	0·5	2·04	—	0·47
		1·00	—	0·23
$1/2 \left(\frac{Cd}{Cu} SO_4\right)$	0·5	6·95	—	0·30
$K \frac{Ac}{Cl}$	0·5	0·82	—	0·98
$Mg \frac{Ac}{Cl}$	0·5	—	1·39	1·13
$Ca \frac{Ac}{Cl}$	0·5	—	0·916	0·98
$K \frac{Br}{OH}$	0·5	0·81	—	1·32

Minimalgefälle bekannt ist, ist dieses in der vierten Reihe unter *B* angegeben. In der letzten Reihe $E_i - E_s$ sind die Potentialsprünge zwischen Indikator und Lösung für die Spannung unter *A* und *B* aufgeführt.

Aus dieser Tabelle kann man ersehen, dass die einzelnen Lösungspaare sehr verschiedene elektrische Spannungen für ihre Grenzen nötig haben. Andererseits bedingt für das gleiche Ionenpaar ein verschiedener Wert für das Potentialgefälle in der mittleren Lösung ungefähr die gleiche Änderung des Potentialgefälles. Dies zeigt sich an der $\frac{Ac}{Cl}$-Grenze mit *K*, *Mg* und *Ca* als gemeinsames Kation. Von diesem Standpunkte aus betrachtet, scheint die erforderliche Änderung des Potentialgefälles eine Funktion der Ionenbeweglichkeit zu sein, und es wird sich sehr wahrscheinlich eine Beziehung zwischen dieser und der Nernstschen Theorie der Flüssigkeiten finden lassen. Um indessen die Gleichung aufzustellen, muss eine bedeutend grössere Zahl von Versuchen ausgeführt werden. In der Tabelle entsprechen nur fünf Versuche dem niedrigsten Potentialgefälle. Das ist eine Folge davon, dass die Untersuchung als Hauptzweck die Herstellung einer Grenze hatte und nicht die Bestimmung der äussersten Spannungen innerhalb deren sie hervorgerufen werden kann.

Zwei von den Grenzen, von denen oben erwähnt wurde, dass für sie keine genügenden Existenzbedingungen zu finden waren, sind die $\frac{Li}{Mg}Cl$- und $\frac{Mg}{Li}Cl$-Grenze. Aus Tabelle 2 ist zu ersehen, dass für dieses Lösungspaar keine Änderung des Potentialgefälles auftritt. Die Dichtigkeiten und Refraktionsindizes dieser beiden Lösungen weichen indessen beträchtlich voneinander ab. Vielleicht erhält man auch deswegen eine undeutliche und wellige Refraktionsgrenze, gleichviel ob *Li* dem *Mg* folgt oder umgekehrt; in keinem Falle jedoch ist die Geschwindigkeit konstant. Dies erklärt sich unzweifelhaft aus der Thatsache, dass, da kein Unterschied im Potentialgefälle auf beiden Seiten der Grenze herrscht, keine trennende Kraft vorhanden ist, die das Hineindiffundieren des schnelleren Ions in das langsamere und das umgekehrte verhindert. Infolgedessen findet Diffusion statt, die Widerstände ändern sich etwas und damit das Potentialgefälle und die Wanderungsgeschwindigkeiten. Ähnlich liegt der Fall bei der 0·5-norm. $\frac{Cd}{Cu}SO_4$-Grenze. Hier tritt bei niedriger Spannung eine gemischtfarbige Grenze auf, die nicht genauer als auf 1—2 mm bestimmt werden kann; jedoch bei wachsender Spannung tritt schliesslich bei ca. 6·5 Volt eine scharfe

Farbengrenze auf, und aus der Tabelle kann man ersehen, dass selbst bei 7 Volt der Unterschied im Potentialgefälle nur 0·30 Volt beträgt. Dass dieses Lösungspaar keine Refraktionsgrenze bei der angegebenen Konzentration aufweist (bei grösserer Konzentration ist dies der Fall), erklärt sich aus der geringen Differenz der beiden Brechungsindizes. Nernst weist bei der Beschreibung seines oben angeführten Versuches auf die Notwendigkeit einer hohen Spannung hin, die gestattet, das Experiment in verhältnismässig kurzer Zeit zu beendigen, da die Grenze sonst durch Diffusion verloren ginge. Dies ist ein weiterer Fall, bei welchem keine Änderung im Potentialgefälle von einer Lösung zur anderen stattfindet, da die Geschwindigkeiten der NO_3- und MnO_4-Ionen praktisch gleich sind.

Beispiele einer neuen Schwierigkeit liegen in dem Falle vor, wo $CdCl_2$ als Indikator auf 2-norm. Chloride benutzt wird. Hier waren die Grenzen so scharf, wie sie sonst nie beobachtet wurden, indessen ihre Geschwindigkeit war stets ungleichmässig und viel zu langsam. Diese Ungleichmässigkeiten entstehen wahrscheinlich durch Mischung infolge von Konvektionsströmen, die, wie oben beschrieben, durch die grössere Erwärmung der Indikatorlösung entstehen; diese Unregelmässigkeiten können allerdings in gewissen Graden auch mit der Natur der Anionen in $CdCl_2$-Lösung zusammenhängen, die nach Hittorf keine einfachen Cl-Ionen, sondern zum Teil komplexe Ionen sind.

Für die Systeme $\frac{Li}{Cu}Cl$ und $\frac{Cu}{Li}Cl$ tritt ebenfalls in beiden Fällen eine wellige Grenze auf; doch im ersteren Falle bleibt das Kupfer hinter der Grenze zurück, denn die resultierende $LiCl$-Lösung weist durch die ganze Länge ihrer Schicht eine gleichmässig blaue Farbe auf. Im letzteren Falle, wo Cu hinterher läuft, dringt es in die mittlere Lösung vor und eilt der Refraktionsgrenze 0·5—1·0 cm voraus, indem seine Farbe allmählich abblasst.

Der einzige Fall, bei dem es unmöglich war, irgend eine Grenze zu bekommen, trat bei dem Versuche ein, die Geschwindigkeit der NO_3-Ionen in Salpetersäure zu messen [1]). Drei Indikatoren (Essigsäure-, Oxalsäure- und Phenylsulfosäureionen) wurden bei verschiedenen Ver-

[1]) Für die Untersuchung von Säuren und Basen kann man in den Kathoden-, resp. Anodenkammern keine gelatinierten Lösungen anwenden, da letztere sofort durch die H- und OH-Ionen zerstört werden; bei diesen wurde an dem einen Ende eine Scheidewand aus Thon angebracht und, um so weit als möglich das Durchdringen der Lösung durch die Membran zu verhindern, der offene Teil des Apparates (E, Fig. 1) weggelassen.



suchen angewandt, stets ohne Erfolg. Es mag erwähnt werden, dass bei so guten Leitern wie den Säuren, die Anwendung einer hohen Spannung wegen der grossen Wärmewirkung praktisch unmöglich ist. Es wurde indessen ein Apparat konstruiert, mittels dessen ein Potentialgefälle von 2·0—3·4 Volt an der Aniongrenze erlangt wurde; unter diesen Versuchsbedingungen sieht man, wie sich die ganze Flüssigkeitssäule durch schnelle Konvektionsströmungen mischte.

Gelegentlich wurde festgestellt, dass bei der nämlichen Grenze die niedrigstmögliche Spannung verschieden ist, je nach der Richtung, von der aus man sich ihr nähert. So ist bei $\frac{K}{H}NO_3$, falls man den Versuch mit niedriger, langsam ansteigender Spannung beginnt, bei 0·29 Volt keine Grenze zu entdecken, während die Grenze, wenn man mit 0·4 Volt anfängt und die Spannung sinken lässt, erst bei einem Potentialgefälle von 0·17 Volt verschwindet. Dies erklärt sich aus der Thatsache, dass bei einem niedrigeren Potentialgefälle längere Zeit erforderlich ist, bis die Bedingungen für das Bestehen der Grenze erreicht sind als bei einem höheren; wenn vor Beginn des Versuches eine geringe Diffusion an der Stelle, wo Gelatine und wässerige Lösung zusammentreffen, stattfand, so konnte die Grenze durch das ganze Rohr gewandert sein, ehe sie durch Rückgängigmachen der Diffusion sichtbar wurde.

Das Auftreten einer Refraktionsgrenze im Falle, dass die langsameren Ionen den schnelleren voraufgingen, wurde in einigen Fällen festgestellt, z. B. bei $\frac{Li}{Mg}Cl$, $\frac{Li}{Cu}Cl$ und $\frac{Mg}{Cu}Cl$. In der Mehrzahl der Fälle war aber unter diesen Umständen keine Grenze zu erlangen. Wenn indessen bei Beginn eines derartigen Experimentes die Konzentrationen der beiden Lösungen den Überführungszahlen der entsprechenden Kationen (oder Anionen) proportional sind, so ergiebt sich eine stabile Grenze, welche mit dem Strom wandert. Ein derartiges Konzentrationsverhältnis wird während der Elektrolyse selbstthätig hergestellt, sobald das langsamere Ion dem schnelleren folgt, und ist einmal diese Bedingung erfüllt, so kann man die so hervorgerufene Grenze sich rückwärts bewegen lassen, indem man die Stromrichtung umkehrt. Dies kann man mehrmals wiederholen, ohne die Grenze zu verlieren, indessen ergab sich ihre Geschwindigkeit auf Grund von Versuchen geringer, wenn sie sich rückwärts statt vorwärts bewegte. Es ist leicht einzusehen, dass diese Grenze stabil sein muss, wenn man erwägt, dass das Potentialgefälle in den beiden Lösungen so beschaffen ist, dass die Geschwindigkeiten beider Ionen gleich werden. Dies ist jedoch für die,

wie man es bezeichnen kann, verkehrte Richtung, nur während der ersten Momente nach Umkehrung des Stromes streng richtig, da die Verschiedenheit des Potentialgefälles nicht mehr die Diffusion zwischen den beiden Lösungen verhindert, sondern sie befördert. Mithin werden die Widerstände und damit auch das Potentialgefälle und die Geschwindigkeit geändert. Die Grenzen, welche in dieser Richtung untersucht wurden, sind $\frac{Li}{K}Cl$ und $Cu\frac{Ac}{SO_4}$, beide waren ganz beständig bei Umkehrung des Stromes und gingen sogar nach zwei Stunden noch nicht verloren; ihre Geschwindigkeit wurde allerdings beständig geringer.

3. Einfluss der Hydrolyse beim Indikator.

Der Indikator darf der Hydrolyse nicht unterworfen sein; ist dies der Fall, so überholen die *H*- und *OH*-Ionen die Grenze, treten in die mittlere Lösung ein und vermindern so den Widerstand und damit die Geschwindigkeit an der betreffenden Seite.

Vorausgesetzt man lässt einen Versuch mit einem hydrolysierten Indikator nur so weit verlaufen, dass die *H*- und *OH*-Ionen die zweite Grenze noch nicht erreichen, so bleibt das Geschwindigkeitsverhältnis vollständig konstant, es ist jedoch ganz verschieden von dem Verhältnis, welches man mit einem nicht hydrolysierten Indikator bekommt.

Deutlich ist dies zu ersehen aus dem Vergleich der Überführungszahlen von $CuSO_4$ mit $Al_2(SO_4)_3$ und mit $CdSO_4$ als Indikatoren:

	$Al_2(SO_4)_3$ und $NaC_2H_3O_2$	$CdSO_4$ und $NaC_2H_3O_2$
0·5-norm. $CuSO_4$	0·749	—
1·0- „ „	0·842	0·660
2·0- „ „	—	0·730

Der Einfluss der *H*-Ionen in der hydrolysierten $Al_2(SO_4)_3$-Lösung zeigt sich deutlich an der Geschwindigkeitsverkleinerung der $\frac{Al}{Cu}SO_4$-Grenze.

Die gelatinierten Lösungen.

Zur Herstellung der Indikatorgelées wurde die beste käufliche Gelatine benutzt, welche durch Diffusion mit destilliertem Wasser nach der von Lobry de Bruyn[1]) beschriebenen Weise gereinigt war. Gelatinierte Lösungen von $^1/_2$ g-Äquivalent des Indikatorsalzes wurden für 0·5-norm. Lösungen benutzt, solche von 2 g-Äquivalenten für 1- und 2-norm. Lösungen. Der Gehalt der Gelees an Gelatine war stets, wo es angängig war, 12 %.

[1]) Rec. Trav. Chim. 19, 236 (1890).

In dem Verhalten der verschiedenen Gelees können gewisse Regelmässigkeiten festgestellt werden:

Gute, feste, für die Versuche brauchbare Gelees waren bei Anwendung von 12 % Gelatine bei folgenden Salzen zu erzielen: KCl, KBr, KFl, K_2CrO_4, $NaC_2H_3O_2$, $MgSO_4$, $CuSO_4$, $CdSO_4$ und 0·5-norm. $AgNO_3$.

Um ein genügend festes Gelee von $LiCl$ oder $MgCl_2$ zu erlangen, muss man 20 % Gelatine anwenden.

0·5-norm. KJ und 2·0-norm. $CdBr_2$ bilden sogar mit 23 und 25 % Gelatine keine festen Gelees.

Unmöglich war es, 0·5-norm. $Al_2(SO_4)_3$-Gelee mit 12 % Gelatine herzustellen, da es koaguliert wird und noch bei 100° halb fest ist; mit 5 % Gelatine wurde jedoch eine gute Lösung erzielt, welche zu einem sehr schönen Gelee von hohem Schmelzpunkt erstarrt.

Bei elektrolytischer Bildung folgender Gelatinelösungen wurden die Gelees schon durch sehr geringe Stromwärme geschmolzen[1]): $Cu(NO_3)_2$ oder $Mg(NO_3)_2$, welche sich durch das Einwandern des NO_3-Anions in 12 % Gelees von 2-norm. $CuSO_4$ oder $MgSO_4$ bildeten. Nur in einem Falle schmolz das so gebildete $Cu(NO_3)_2$-Gelee nicht.

Die Wanderung von Br-Ionen in $LiCl$-Gelees veranlasst das Schmelzen desselben bei einer Stromdichte, welche dasselbe ohne Bildung von $LiBr_2$ ganz intakt lassen würde.

Das Eintreten von Cr_2O_7-Ionen in $LiCl$-Gelee bringt letzteres beständig zum Schmelzen; ebenso zerstören H- oder OH-Ionen schon bei so geringen Konzentrationen, wie 0·2-norm. sofort jedes Gelee, in welches sie eindringen.

Auf Grund dieser Beobachtungen, die vollkommen qualitativer Natur sind, scheint der Schluss berechtigt, dass der Einfluss der Salze auf den Schmelzpunkt eines Gelees von der Natur der Ionen abhängt. Unter den Anionen wächst die erniedrigende Wirkung in der Reihenfolge SO_4, Cl, Br, NO_3, Cr_2O_7, J und ähnlich für die Kationen in der Reihenfolge K, Cu, Na, Cd, Li, Mg.

Die Sulfate dieser Metalle bilden gute Gelees von hohem Schmelzpunkt; bei den Chloriden sinkt der Schmelzpunkt, wenn wir vom K und Na zum Mg übergehen, analog verhalten sich die anderen Salze.

Eine quantitative Untersuchung über den Einfluss von Salzen auf den Schmelzpunkt von gelatinierten Lösungen würde lehrreiche und interessante Ergebnisse zu Tage fördern.

---

[1]) Die Schwierigkeit des Schmelzens der Gelatine wurde durch Anwendung einer Thonmembran wie bei den Säuren und Basen vermieden.



Als Indikatoren wurden 1-norm. Lösungen von folgenden Salzen benutzt:

4. Kationindikatoren.

$CuSO_4$, mit *Cu*-Anode, um die Bildung von *H*-Ionen zu vermeiden.
$CdSO_4$, mit *Cd*-Anode.
LiCl, mit Li_2CO_3, welches in der Lösung suspendiert war.
$MgCl_2$, mit *MgO* (suspendiert).
KCl, welches K_2CO_3 gelöst enthielt.
$AgNO_3$, mit *Ag*-Anode.
$Al_2(SO_4)_3$, mit $Al_2(OH)_6$ (suspendiert).

5. Anionindikatoren.

NaAc, mit *HAc*, um die Bildung von *OH*-Ionen zu verhindern.
KFl, mit einer geringen Quantität von *HAc*.
K_2CrO_4 mit $K_2Cr_2O_7$.

Als Stromquelle wurde eine Akkumulatorenbatterie von 30 Zellen benutzt; die Gesamtspannung, die bei den verschiedenen Versuchen benutzt wurde, schwankte von 20—70 Volt.

Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt; dieselbe war auf 0·5° während eines Versuches konstant, schwankte jedoch bei den verschiedenen Experimenten von 14—19°.

6. Genauigkeit der Messungen.

Wenn der Apparat in der bereits angegebenen Art zusammengestellt ist, wird gleich darauf der Strom geschlossen, und die Grenzen rücken in das Rohr vor; das Mass ihrer Bewegung wird mit Hilfe des Kathetometers bestimmt, auf Grund der Erscheinung, dass eine kleine Gasflamme, die sich hinter dem Rohr befindet, von einer dunklen Linie an dem Punkte, wo beide Lösungen zusammenstossen, durchschnitten erscheint. In jedes Rohr ist eine horizontale Linie eingeätzt, welche für die Messungen als Bezugsmarke dient. In häufigen Zeitintervallen wird der Strom und der zurückgelegte Zwischenraum gemessen; das Verhältnis der von der Anion- und Kationgrenze zurückgelegten Entfernungen giebt direkt $\frac{V}{U}$, woraus man zugleich $\frac{V}{U+V}$ erhält.

Das benutzte Kathetometer gab auf 0·1 mm genaue Ablesungen, jedoch die Genauigkeit, mit welcher die Stellung der Marke abgelesen werden kann, ist aus verschiedenen Ursachen ca. $^1/_3$ davon. Die Abweichungen der Werte von *p*, welche man durch die verschiedenen Ablesungen während desselben Versuches erhält, betragen in einigen

Fällen 2 %. Hier entsteht jedoch fast stets der Fehler deshalb, weil bei den ersten Messungen, wo die von der Grenze zurückgelegte Strecke oft kleiner als 0·5 cm ist, ein kleiner Ablesungsfehler viel grösseren Einfluss hat als nachher, wenn die Zwischenräume grösser sind. Es fand sich daher auch stets, dass die letzten Ablesungen viel besser mit einander übereinstimmen als die ersten. Aus allen Ablesungen eines Versuches wurde daher in folgender Weise das Mittel genommen.

Jeder Wert von p wird mit der Strecke multipliziert, die von einer der Grenzen seit Anfang zurückgelegt ist, die so erhaltenen Zahlen werden addiert und durch die Summe der Multiplikanden dividiert. Wenn man auf diese Weise das Mittel nimmt, so ergeben sich bei den Salzen des einfachsten Typus die Abweichungen der Überführungszahlen des gleichen Salzes aus verschiedenen Versuchen als ausserordentlich klein: So lieferten sechs Versuche mit 2-norm. KCl die Zahlen 0·492, 0·494, 0·488 und 0·489, ebenso zwei Versuche mit 1-norm. KBr 0·473 und 0·474.

Bei weniger einfachen Salzen wurden nur je zwei Messungen gemacht; so bei 0·5-norm. $MgSO_4$ 0·693 und 0·694 und bei 0·2-norm. $MgSO_4$ 0·649 und 0·646.

Zur Strommessung wurde ein Zeigergalvanometer mit einem Widerstande von ca. 100 Ω benutzt; dasselbe war für den in Betracht kommenden Strombereich viel zu empfindlich, infolgedessen war es mit einem Nebenschluss versehen. Wenn die Gesamtablenkung des Zeigers 70 Teilstriche betrug, so konnten auf 0·5 % genaue Ablesungen gemacht werden; um daher genügende Genauigkeit der Messungen zu erreichen, musste bei jeder beliebigen Stromstärke die Ablenkung mindestens 50 Teilstriche betragen.

Da die Stromstärke bei den verschiedenen Versuchen stark variierte, so wurde eine Reihe von Nebenschlüssen hergestellt, mittels deren den Skalateilstrichen sehr verschiedene Werte gegeben werden konnten. Der Apparat ist in Fig. 4 abgebildet. G ist das Galvanometer, S ein Kasten mit Drahtspiralen, die einzeln oder vereinigt als Nebenschlüsse benutzt werden konnten. In der Abbildung sind die drei Spiralen zwischen 2 und 5 mit den Klemmschrauben des Galvanometers verbunden; durch Verschieben des Verbindungsdrahtes c und des Drahtes d zu anderen Quecksilbernäpfchen, kann man dem Nebenschlusse sehr verschiedene Werte geben. Der Ampèrewert von jedem Teilstriche wurde durch direkte Messung ermittelt, indem die verschiedenen Spiralen mit dem Galvanometer verbunden wurden. Hierdurch konnte man bei jeder beliebigen Stromstärke stets eine Ablenkung von 80—100 Teilstrichen

erreichen. Fig. 4 zeigt auch schematisch die Anordnung des gesamten Apparates bei einem Versuche. *B* ist die Batterie, *W* das Wasserbad in welches das Messrohr eintauchte, *A* und *K* sind die Anoden-, bezw. Kathodenkammer. *R* ist ein grosser und leicht zu variierender Wider-

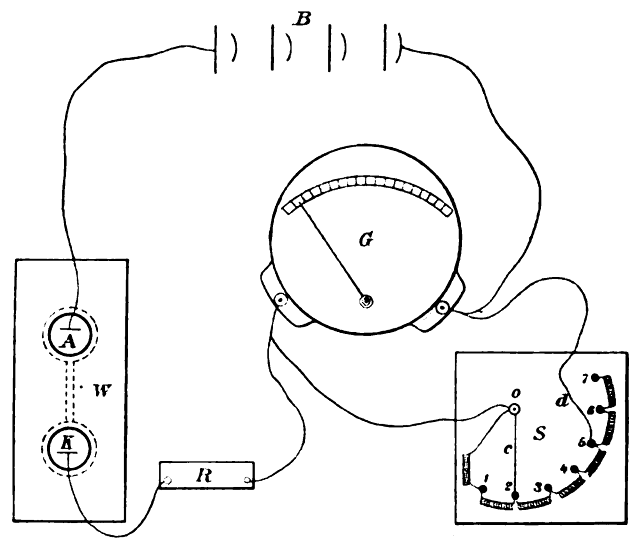


Fig. 4.

stand, der in den Stromkreis eingeschaltet war, um die erforderliche Spannung zwischen *A* und *K* einzustellen.

7. Versuchsergebnisse.

Die Unabhängigkeit der Grenzgeschwindigkeit von der Natur des Indikators, vorausgesetzt, derselbe erfüllt die von Masson angegebenen Bedingungen, ist durch die Messungen von $MgSO_4$ mit drei Indikatorpaaren, $CuSO_4$ und K_2CrO_4, $CdSO_4$ und $NaC_2H_3O_2$, $CuSO_4$ und $NaC_2H_3O_2$ bestätigt, ferner durch die Thatsache, dass sich für die Geschwindigkeit des *H*-Ions praktisch dieselben Resultate ergaben, gleichviel ob man $AgNO_3$ oder KCl als Kationindikator benutzt.

Der negative Fall ergab sich bei einer grossen Reihe von Versuchen, die sämtlich zeigen, dass, falls das schnellere Ion dem langsameren folgt, und überhaupt eine Grenze auftritt, das Verhältnis ihrer Geschwindigkeit zu der anderen Grenze vollkommen inkonstant ist.

Tabelle 3 enthält die Versuchsergebnisse.

In Reihe 1 stehen die Formeln der gemessenen Salze, in Reihe 2 ihre Konzentration *n*.

Tabelle 3.

Salz	n	$\frac{V}{U}$	$\frac{V}{U+V}$			Indikatoren	
			S	*Masson*	*Hittorf* etc.	Kation	Anion
KCl	0·5	0·96	0·490	0·495	0·509	$LiCl$	$NaAc$
	1·0	0·955	0·488	0·490	0·515	—	—
	2·0	0·955	0·489	0·483	—	—	—
$NaCl$	0·5	1·48	0·597	0·598	0·626	$LiCl$	$NaAc$
	1·0	1·45	0·591	0·595	0·637	—	—
	2·0	1·44	0·590	0·587	0·642	—	—
KBr	0·1	0·935	0·483	—	—	$LiCl$	$NaAc$
	0·5	0·920	0·478	—	0·513	—	—
	1·0	0·900	0·473	—	—	—	—
	2·0	0·880	0·468	—	—	—	—
$KBrO_3$[1])	0·29	0·626	0·385	—	—	$LiCl$	$NaAc$
$NaBr$	0·5	1·47	0·595	—	—	$LiCl$	$NaAc$
$LiCl$	0·5	2·52	0·716	0·687	0·73	$CdSO_4$	$NaAc$
	1·0	3·02	0·751	0·680	0·745	—	—
KOH	0·574	2·71	0·730	—	0·738	$LiCl$	KBr
$AgNO_3$	1·15	0·943	0·486	—	0·495	$CuSO_4$	KFl
$BaCl_2$	0·5	1·36	0·576	—	0·585 (0·615)	$MgCl_2$	$NaAc$
	1·0	1·62	0·619	—	0·616 (0·640)	—	—
	2·0	1·73	0·633	—	0·640 (0·657)	—	—
$SrCl_2$	0·5	1·67	0·625	—	—	$MgCl_2$	$NaAc$
	1·0	1·98	0·665	—	—	—	—
	2·0	2·44	0·709	—	—	$CuSO_4$	—
$CaCl_2$	0·5	2·14	0·681	—	0·610 (0·675)	$CdSO_4$	$NaAc$
	1·0	2·30	0·697	—	0·640 (0·686)	—	—
	2·0	2·51	0·715	—	0·675 (0·700)	$CuSO_4$	—
$MgCl_2$	0·5	2·39	0·705	—	0·657 (0·690)	$CdSO_4$	$NaAc$
	1·0	2·60	0·722	—	0·670 (0·709)	—	—
	2·0	2·84	0·740	—	0·697 (0·729)	$CuSO_4$	—
$MgSO_4$	0·184	1·82	0·646	—	0·660	$CdSO_4$	$NaAc$
	0·5	2·26	0·693	0·684	0·700	—	—
	1·0	2·50	0·715	0·703	0·740	—	—
	2·0	2·80	0·737	0·693	0·750	—	—
	—	—	—	(0·688)	—	—	—
$CuSO_4$	1·0	1·94	0·66	—	0·696	$CdSO_4$	$NaAc$
	2·0	2·71	0·73	—	0·720	—	—
K_2CrO_4	0·5	0·807	0·447	—	0·512	$LiCl$	$NaAc$
	2·0	0·677	0·403	—	—	—	—
$KFe^{\cdots}Ox$	0·603	0·495	0·331	—	—	$LiCl$	$NaAc$

[1]) gemessen von Abegg und Gaus, s. folg. Abh.

In Reihe 3 unter $\frac{V}{U}$ ist das Verhältnis der Geschwindigkeit des Anions zu der des Kations angegeben, wie es sich direkt aus der Beobachtung in der vorher beschriebenen Weise berechnen liess.

In Reihe 4, 5 und 6 sind unter $\frac{V}{U+V}$ zum Vergleiche die Werte der Anionüberführungszahlen aufgestellt. Unter S stehen die vom Verfasser gefundenen Zahlen, unter „Masson" diejenigen, welche Masson durch direkte Messungen in Gelatine erhielt, unter „Hittorf etc." stehen die Zahlen, welche von verschiedenen Forschern nach der indirekten Hittorfschen Methode erhalten wurden. Letztere Zahlen sind aus Kohlrausch und Holborn [1]) entnommen. Für $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ sind diese Zahlen in Klammern gesetzt, da sie von Hittorf unter Benutzung von Membranen gewonnen wurden, während seine neuesten von dem Einfluss der Membranen befreiten Zahlen [2]) ohne Klammern davor stehen.

Ein Vergleich der Zahlen in der Reihe 4 und 5 ergiebt für KCl und $NaCl$ eine sehr gute Übereinstimmung der durch direkte Messung in Wasser und Gelatine gewonnenen Zahlen, während bei $LiCl$ und $MgSO_4$ eine derartige Übereinstimmung nicht auftritt. Bei 2-norm. $MgSO_4$ ist in Reihe 5 die Zahl 0·688 in Klammern angegeben; dieser Wert wurde vom Verfasser für p in Gelatine zum Vergleiche ermittelt. Bei diesem Salze stimmen die in Gelatine gemessenen Zahlen untereinander überein, ebenso wie die in wässeriger Lösung gefundenen, während beide Messungsreihen keine derartige Übereinstimmung aufweisen, wie sie bei KCl auftritt. Die Erklärung dieses Verhaltens wird durch die Thatsache erschwert, dass die Bestimmung der Überführungszahlen von $MgSO_4$ nach der Hittorfschen Methode mit einer Gelatinemembran zur Trennung der Anoden- und Kathodenflüssigkeit ausgeführt sind. Zwei derartig angestellte Versuche ergaben 0·732 und 0·744 für die Anionenüberführungszahl, Werte, welche mit den älteren Bestimmungen und den Zahlen in Reihe S gut übereinstimmen. Es verdient erwähnt zu werden, dass der Wert p für diese Salze, in Wasser bestimmt, beträchtliche Änderung mit der Konzentration aufweist, in Gelatine dagegen annähernd konstant ist.

Eine Eigenschaft zeigt sich bei Betrachtung der Zahlen in der Reihe 4 sehr deutlich, das ist die Periodizität der Überführungszahlen desselben Anions mit verschiedenen zu derselben Gruppe gehörenden

[1]) Leitvermögen der Elektrolyte.

[2]) Hittorf, Diese Zeitschr. **39**, 629 (1902).

Tabelle 4.

Gruppe I				Gruppe II			
	$n = 0{\cdot}5$	$n = 1{\cdot}0$	$n = 2{\cdot}0$		$n = 0{\cdot}5$	$n = 1{\cdot}0$	$n = 2{\cdot}0$
Li	0·716	0·751	—	*Mg*	0·705	0·722	0·740
Na	0·597	0·591	0·590	*Ca*	0·681	0·697	0·715
K	0·490	0·488	0·489	*Sr*	0·625	0·665	0·709
				Ba	0·576	0·619	0·633

Kationen. Tabelle 4 zeigt die fragliche Periodizität für die Chloride der Elemente von Gruppe I und II, soweit sie studiert wurden. Die Tabellen 3 und 4 bringen sehr klar den Unterschied zum Ausdruck, der, wie schon oben erwähnt, zwischen den Salzen vom Typus KCl und denen vom Typus $BaCl_2$ und $MgSO_4$ besteht. Bei den ersteren ist p praktisch von der Konzentration unabhängig, bei den letzteren ändert sich p mit der Konzentration.

Ein Vergleich der Zahlen in Reihe 4 und 6 beweist, dass bei KCl und $NaCl$ die nach beiden Methoden gewonnenen Werte beide nahezu konstant sind, wenn sie auch nicht miteinander übereinstimmen[1]. Bei den anderen Salzen kann man eine allgemeine Übereinstimmung zwischen den beiden Zahlenreihen erkennen; die Änderung von p findet ebenfalls in dem gleichen Sinne statt und ist annähernd von derselben Grösse. Sehr auffällig ist, dass für $BaCl_2$ die Werte unter S sehr viel besser mit den neuen Hittorfschen Zahlen übereinstimmen, als mit den eingeklammerten älteren, die den Einfluss der Membran aufweisen, während für $CaCl_2$ und $MgCl_2$ genau das umgekehrte gilt.

In Bezug auf die einzelnen Versuche mag erwähnt werden, dass bei der Messung von KOH nur eine Gelatinescheidewand benutzt wurde.

Der Versuch mit Silbernitrat ist wahrscheinlich der am wenigsten genaue aller in der Tabelle verzeichneten, da das Potentialgefälle, welches für die Aniongrenze benutzt wurde, sehr nahe der niedrigstmöglichen Spannung für eine gute Grenze war, um das Schmelzen des Gelees beim Eindringen der NO_3-Ionen zu verhindern.

Viele erfolglose Versuche wurden angestellt, um Lösungen von $NaBr$ und $AgNO_3$ in anderer Konzentration, als in der Tabelle angegeben sind, zu messen. Trotz aller möglichen verschiedenen Versuchsbedingungen war es nicht zu erreichen, dass sich im ersteren Falle die $\frac{Li}{Na}Br$-, im letzteren Falle $\frac{Fl}{NO_3}Ag$-Grenze mit konstanter Geschwindigkeit fortbewegte, oder dass kein Abwaschen eintrat. Für das erste Salz

[1]) Über die Abweichung vergl. die folgende Abhandlung.

wurde bisher kein anderer Indikator benutzt; bei dem zweiten konnte kein anderes geeignetes Ion mit löslichem Silbersalze für den Versuch gefunden werden.

In Tabelle 5 ist das Verhältnis der durch das Galvanometer gemessenen Stromstärke zu der aus den Grenzgeschwindigkeiten berechneten angegeben. Bei KCl und $NaCl$, KBr und $NaBr$, KOH und 0·5-norm. $LiCl$ ist dies Verhältnis, wie es die Theorie erfordert, innerhalb der Versuchsfehler gleich 1. Andererseits ist dies bei allen anderen untersuchten Salzen nicht der Fall. Erträgliche Übereinstimmung mit der Theorie zeigen noch die verdünnteren Lösungen, z. B. 0·5-norm. $MgCl_2$ und 0·2-norm. $MgSO_4$. Nur bei einem Salze sind doppelte Messungen gemacht, und zwar bei 0·5-norm. $MgSO_4$ mit guter Übereinstimmung.

Tabelle 5.

Salz	n	$\frac{i\varepsilon}{An(U+V)}$	Salz	n	$\frac{i\varepsilon}{An(U+V)}$	Salz	n	$\frac{i\varepsilon}{An(U+V)}$
KCl	0·5	0·984	$BaCl_2$	0·5	0·956	$MgSO_4$	0·183	0·980
	2·0	1·009		1·0	0·944		0·5	0·949
$NaCl$	1·0	0·989		2·0	0·956		0·5	0·951
	2·0	1·004	$SrCl_2$	0·5	0·870		1·0	0·977
KBr	0·1	0·978		1·0	0·916		2·0	0·956
	0·5	1·000		2·0	1·080		2·0	0·807 [1]
	1·0	1·031	$CaCl_2$	0·5	1·04		2·0	0·814 [2]
	2·0	0·998		1·0	1·03	$CuSO_4$	1·0	1·06
$NaBr$	0·5	1·001		2·0	0·973		2·0	0·965
$LiCl$	0·5	1·006	$MgCl_2$	0·5	1·01	K_2CrO_4	0·5	0·965
	1·0	1·070		1·0	1·05		2·0	0·910
KOH	0·57	1·02		2·0	0·968			

Masson fand das Verhältnis bei diesem Salze in Gelatine gemessen beträchtlich kleiner als 1. Unter 0·2-norm. $MgSO_4$ sind in der Tabelle die vom Verfasser in wässeriger und gelatinierter Lösung gefundenen Werte angegeben, ebenso Massons in Gelatine ermittelter Wert. Hier ist eine Abweichung festzustellen, welche der für die Überführungszahl bereits festgestellten entspricht.

Für die Berechnung der Stromstärke ist das Mittel genommen aus der Fläche der Zeitstromkurve; für die Geschwindigkeiten wurde die gesamte zurückgelegte Strecke, dividiert durch die Zeit in Sekunden, angenommen.

Die Richtigkeit der Annahme, dass die Geschwindigkeit der Grenze wirklich die des vorangehenden Ions giebt, wird durch die Leitfähigkeitsberechnung der mittleren Lösung aus der beobachteten Geschwindig-

[1]) Masson, in Gelatine. [2]) Steele, in Gelatine.



Tabelle 6.

Salz	n	Leitfähigkeit		$U = xu$		$V = xv$	
		Gemessen	Berechnet	*Kohlrausch*	Gefunden	*Kohlrausch*	Gefunden
KCl	0·5	102·3	104·5	0·000512	0·000553	0·000543	0·000529
	2·0	92·6	91·0	0·000466	0·000483	0·000494	0·000458
$NaCl$	1·0	74·4	74·5	0·000285	0·000318	0·000485	0·000452
	2·0	64·8	64·6	0·000250	0·000274	0·000418	0·000395
KBr	0·5	105·7	104·5	0·000542	0·000568	0·000553	0·000516
	1·0	102·0	99·5	0·000522	0·000542	0·000532	0·000484
	2·0	97·4	97·3	0·000500	0·000538	0·000510	0·000471
KOH	0·576	192·0	190·0	0·000530	0·000535	0·001450	0·001435
$LiCl$	0·5	70·3	67·0	0·000196	0·000191	0·000535	0·000483
	1·0	62·8	58·8	0·000173	0·000141	0·000480	0·000450
$BaCl_2$	0·5	77·6	75·2	0·000310	0·000330	0·000494	0·000450
	1·0	70·3	71·5	0·000264	0·000283	0·000465	0·000457
	2·0	60·3	60·7	0·000213	0·000231	0·000411	0·000398
$SrCl_2$	0·5	80·4	81·0	0·000312	0·000316	0·000512	0·000524
	1·0	73·6	75·2	0·000255	0·000261	0·000507	0·000519
	2·0	54·1	50·9	0·000164	0·000152	0·000396	0·000374
$CaCl_2$	0·5	74·7	67·6	0·000252	0·000224	0·000521	0·000476
	1·0	67·8	64·2	0·000220	0·000201	0·000482	0·000464
	2·0	58·0	55·0	0·000180	0·000162	0·000420	0·000408
$MgCl_2$	0·5	71·0	64·2	0·000229	0·000196	0·000508	0·000468
	1·0	63·0	56·9	0·000189	0·000163	0·000463	0·000427
	2·0	53·0	51·6	0·000149	0·000139	0·000400	0·000396
$MgSO_4$	0·18	44·0	45·4	0·000155	0·000167	0·000301	0·000304
	0·5	35·4	36·8	0·000111	0·000117	0·000257	0·000264
	1·0	28·9	29·4	0·000078	0·000087	0·000221	0·000217
	2·0	21·4	23·1	0·000054	0·000061	0·000168	0·000178
$CuSO_4$	1·0	25·8	22·7	0·000082	0·000080	0·000186	0·000155
	2·0	20·1	19·9	0·000058	0·000055	0·000150	0·000151
$NaOH$	0·2	—	—	—	—	0·00152	0·00158
KOH	0·576	192·0	190·0	0·000540	0·000535	0·00145	0·001435
HNO_3	0·2	—	—	—	—	0·00280	0·00282 [1])
	0·2	—	—	—	—	0·00280	0·00272 [2])

[1]) Mit $AgNO_3$ als Kationindikator, Grenze $= \frac{Ag}{H} NO_3$.

[2]) Mit KNO_3 als Kationindikator, Grenze $= \frac{K}{H} NO_3$.

keit bewiesen. Zu diesem Zwecke muss man letztere erst auf eine Geschwindigkeit reduzieren, wie sie durch ein Potentialgefälle von 1 Volt pro cm hervorgerufen werden würde. Aus der Summe der so gewonnenen Geschwindigkeiten erhält man die Leitfähigkeit durch Multiplikation mit ε; ε bedeutet die Elektrizitätsmenge, die von einem Ion mitgeführt wird $= 96540$ Coulombs.

Tabelle 6 giebt einen Vergleich der so berechneten Leitfähigkeiten mit denen Kohlrauschs. In den letzten vier Reihen sind die Geschwindigkeitswerte angegeben, wie sie aus Kohlrauschs Tabellen bei den in der zweiten Reihe angegebenen Konzentrationen berechnet wurden, sowie die Geschwindigkeit, die aus den Messungen des Verfassers abgeleitet sind.

Da die Summe der Geschwindigkeiten den Leitfähigkeiten proportional ist, so muss die Summe von U und V dieselbe Übereinstimmung mit der Summe von U und V aus Kohlrauschs Zahlen zeigen, wie in Reihe 3 und 4 angegeben ist; dass U und V allein keine derartige Übereinstimmung zeigen, erklärt sich aus der Thatsache, dass die Geschwindigkeit $V = \frac{A}{\varepsilon} p$ ist, und dass man daher, bei Benutzung des Hittorfschen p für die Berechnung, einen anderen Wert für V gewinnt, als wenn man das p des Verfassers benutzt. In den Reihen 5 und 7 ist das Hittorfsche p benutzt, in den Reihen 6 und 8 das aus der vorliegenden Untersuchung gewonnene, daher der Mangel an Übereinstimmung. Die Thatsache, dass bei Anwendung des letzteren die fraglichen Zahlen bessere Übereinstimmung zeigen würden, spricht sehr zu Gunsten ihrer grösseren Genauigkeit.

8. Die Existenz komplexer Ionen.

Aus den drei in Betracht gezogenen elektrolytischen Messungen ergab sich, dass nur bei wenigen Salzen des einfachsten Typus Experiment und Theorie in Übereinstimmung sind. Bei allen übrigen Salzen ist vor allem die Überführungszahl, mag sie nun nach der älteren Hittorfschen oder nach der in dieser Arbeit beschriebenen direkten Methode gemessen sein, nicht unabhängig von der Konzentration. Zweitens stellt sich die Unmöglichkeit heraus, aus Leitfähigkeitsmessungen für Ionen wie Mg eine spezifische Wanderungsgeschwindigkeit zu bestimmen, welche bei verschiedenen Salzen des gleichen Kations konstant ist. Endlich ist die mittels Galvanometers gemessene Stromstärke nicht die gleiche wie die aus den beobachteten Grenzgeschwindigkeiten abgeleitete.

Für die Änderung der Überführungszahl scheinen nur zwei Erklärungen angängig zu sein, da in der Mehrzahl der Fälle der Einfluss der Hydrolyse praktisch vernachlässigt werden kann. Die erste Erklärung ist, dass mit einer Konzentrationsänderung eine Änderung der spezifischen Geschwindigkeit Hand in Hand geht, die durch elektrolytische Reibung hervorgerufen wird, und dass der Einfluss letzterer für gewisse Ionen grösser ist als für andere und im allgemeinen grösser für die Kationen als für die Anionen.

Wenn wir annehmen, dass bei einer gegebenen Gesamtkonzentration die spezifischen Ionenbeweglichkeiten durch u und v dargestellt werden, ferner die Ionenkonzentration durch c, so haben wir für die Überführungszahl die Gleichung:

$$p = \frac{c \cdot v}{c(u+v)} = \frac{v}{u+v}.$$

Für irgend eine andere Gesamtkonzentration n seien die Beweglichkeiten u_1 und v_1, die Ionenkonzentration c_1; dann ist:

$$p_n = \frac{c_1 v_1}{c_1(u_1+v_1)} = \frac{v_1}{u_1+v_1}.$$

Damit p_n grösser wird, muss entweder v_1 schneller anwachsen als u_1, oder u_1 schneller abnehmen als v_1, oder endlich mit zunehmender Konzentration u_1 abnehmen und v_1 zunehmen; letzterer Fall kann wegen seiner grossen Unwahrscheinlichkeit wegbleiben. Da ferner in allen Fällen die innere Reibung einer Lösung durch Salzzusatz vermehrt wird, so ist es unwahrscheinlich, dass die Ionenbeweglichkeit in Lösungen grösserer Viskosität zunimmt[1]).

Wenn wir also annehmen, dass keine Vergrösserung von u_1 oder v_1 eintritt, so muss, um eine Änderung von p herbeizuführen, u_1 sehr viel schneller abnehmen als v_1. Nehmen wir den Fall $BaCl_2$, so ändert sich die Anionüberführungszahl zwischen 0·01- und 2·0-norm. von 0·56 bis 0·66.

In der verdünnten Lösung ist:

$$u = \frac{0{\cdot}44}{0{\cdot}56} v = 0{\cdot}786\, v,$$

---

[1]) Die Ableitungen Jahns (Diese Zeitschr. **33**, 545. 1900; **35**, 1. 1900) gipfeln in der Feststellung, dass mit abnehmender Konzentration bis zu $\frac{n}{30}$ die Ionengeschwindigkeiten in KCl, Na und HCl-Lösungen zunehmen, dass dagegen das Geschwindigkeitsverhältnis konstant bleibt (siehe Arrhenius, ibid. **36**, 28. 1901, und Sackur, Zeitschr. f. Elektrochemie 1901, Nr. 34).

in der konzentrierteren:

$$u_1 = \frac{0{\cdot}34}{0{\cdot}66} v = 0{\cdot}514\, v.$$

Mithin:
$$\frac{u}{u_1} = 1{\cdot}53 \frac{v}{v_1},$$

oder innerhalb dieser Konzentrationen hat sich u in der Geschwindigkeit 1·53 mal so viel verringert als v.

Für $CaCl_2$ giebt eine ähnliche Berechnung die Beziehung:

$$\frac{u}{u_1} = 2{\cdot}94 \frac{v}{v_1}.$$

Ein derartig weitgehender Unterschied des Einflusses von Konzentrationsänderungen auf die wirklichen Geschwindigkeiten zweier Ionen ist kaum wahrscheinlich.

Schwierig ist es ebenfalls, durch eine Änderung von u und v die Thatsache zu erklären, dass bei Lösungen von KNO_3, KCl, $Ba(NO_3)_2$ und $BaCl_2$ bis zu 0·1-norm. im Falle der ersten drei Salze keine Änderung von p eintritt, während dies bei dem letzteren der Fall ist. Es müsste dann gerade das Ba-Ion in Chloridlösung seine Geschwindigkeit mehr verringern als das Anion, dagegen nicht in Nitratlösung, oder das NO_3-Ion müsste sich im Ba-Salze verlangsamt haben, ohne dies im K-Salze zu thun. Ferner führt die Änderung von p bei K_2SO_4 dazu, dass das K-Ion stärker verzögert wird als das Sulfation, dagegen nicht mehr als das Chlorion. Derartige Schlüsse sind natürlich möglich, indessen unwahrscheinlich, um so unwahrscheinlicher, als sich alle diese Erscheinungen viel einfacher durch die Annahme erklären lassen, dass in gewissen Salzlösungen komplexe Salze auftreten.

Die Änderung von p mit n, wie sie sich durch direkte Messung in wässeriger Lösung ergab, scheint auf die Richtigkeit der Annahme einer Änderung von u und v zu deuten. Jedoch für diese Klasse von Salzen wurde in einigen Fällen bewiesen, und trifft wahrscheinlich für alle Fälle zu, dass eine Konzentrationsänderung der Lösung in der Aniongrenze eintritt. Eine derartige Änderung tritt aber bei KCl nicht ein, und es ist auch nicht einzusehen, wie sie in einem System von nur einfachen Ionen vorkommen kann. Hier bietet aber auch die Theorie der komplexen Ionen eine wahrscheinlichere Erklärung.

Die Form der Gleichung, wie sie von Masson für die Beziehung zwischen Stromstärke und Grenzgeschwindigkeit angegeben ist, ändert sich nicht, wenn man eine Veränderlichkeit von u und v annimmt. Infolgedessen wird durch diese Annahme auch keine Rechenschaft dafür gegeben.



dass das Verhältnis der galvanometrisch gemessenen Stromstärke zu der aus den beobachteten Geschwindigkeiten berechneten oft nicht gleich 1 ist.

Die Schwierigkeit, Werte für die spezifische Geschwindigkeit der Ionen festzustellen, findet auch hier eine mögliche Erklärung. Für eine gegebene Lösung ist die Leitfähigkeit $\varkappa = \varepsilon . c(u + v)$, die molekulare Leitfähigkeit ist $\Lambda = \frac{\varkappa}{n} = \varepsilon \frac{c}{n}(u + v)$, wo n die Gesamtkonzentration der Lösung bedeutet. Bei unendlicher Verdünnung wird $c = n$ und $\Lambda_\infty = \varepsilon(u_\infty + v_\infty)$. Mithin:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \frac{c}{n} \cdot \frac{u + v}{u_\infty + v_\infty}.$$

Hier bedeutet $\frac{c}{n}$ das Verhältnis der Ionen zur Gesamtkonzentration oder den Dissociationsgrad. Infolgedessen ist:

$$x = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \frac{u_\infty + v_\infty}{u + v},$$

da:

$$\Lambda_\infty = \varepsilon(u_\infty + v_\infty)$$

ist, so wird:

$$x = \frac{\Lambda}{\varepsilon(u + v)}.$$

Mit anderen Worten, der Dissociationsgrad ist durch das Verhältnis der molekularen Leitfähigkeit zu dem Produkte von ε mit der Summe der spezifischen Ionengeschwindigkeiten bei der gleichen Konzentration gegeben. Er ist nur $= \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$, falls $(u + v) = (u_\infty + v_\infty)$ ist.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich die Wahrscheinlichkeit, dass, wenn sich u und v ändern, $u + v < u_\infty + v_\infty$ wird und so der wirkliche Wert von $x > \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$.

Nehmen wir nun als Beispiel Lösungen von $CaCl_2$. Wenn wir annehmen, dass sich v nicht in der Geschwindigkeit ändert, sondern nur u allein, und bestimmen für x einen Wert derartig, dass die absolute Geschwindigkeit der Chlorionen bei den verschiedenen Konzentrationen = 0·000690 cm/sec ist, d. i. der von Kohlrausch für die spezifische Geschwindigkeit angegebene Wert, so finden wir für

$n = 0{\cdot}5$, $x = 0{\cdot}756$; $n = 1{\cdot}0$, $x = 0{\cdot}697$ und $n = 2{\cdot}0$, $x = 0{\cdot}610$.

Bei den entsprechenden $NaCl$-Lösungen sind die Zahlen:

0·737, 0·678 und 0·590,

d. h. Lösungen von $CaCl_2$ sind stärker dissociiert als Lösungen von $NaCl$ derselben Konzentration.



Nehmen wir anstatt dessen an, das Verhältnis $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ gebe die richtigen Werte für x, und berechnen die spezifischen Ionengeschwindigkeiten für Anion und Kation bei verschiedenen Konzentrationen, so erhalten wir für $CaCl_2$-Lösungen folgende Zahlen:

n	u	v
0·5	0·000401	0·000830
1·0	0·000386	0·000845
2·0	0·000372	6·000867

v ist für Cl bei KCl oder $NaCl$ bei allen Konzentrationen $= 0{\cdot}000690$.

So finden wir, wofern nicht $CaCl_2$ viel stärker dissociiert ist als $NaCl$, dass die Geschwindigkeit des Anions beständig wächst, und dass die des Kations ständig mit steigender Konzentration abnimmt; dasselbe zeigt sich bei allen in dieser Arbeit erwähnten Chloriden, deren Überführungszahlen mit zunehmendem n wachsen.

Die Annahme einer Änderung der spezifischen Ionengeschwindigkeit genügt also anscheinend nicht für eine annehmbare Erklärung der fraglichen Schwierigkeiten.

Die zweite Erklärung, die wir in Betracht ziehen wollen, wurde bereits 1859 von Hittorf[1]) aufgestellt. Hittorf sagt: „Die Verhältnisse, welche von der Zunahme des Wassers abhängen und bei den Verbindungen der Metalle aus der Magnesiagruppe so wesentlich einwirken, müssen bei den Kalium- und Ammoniumsalzen so gut wie fehlen. Dadurch werden wir auf chemische Veränderungen der Konstitution unserer Elektrolyte, die mit der wachsenden Menge des Wassers eintreten, hingewiesen.“

Bei $ZnCl_2$, $CdCl_2$ und CdJ_2 ist die Änderung von p so gross, dass das Verhältnis $\frac{V}{U+V}$ nach Hittorfs Messungen grösser als 1 wird, mit anderen Worten, vom Anion wird mehr Strom transportiert, als der Gesamtstrom beträgt — ein Schluss, der augenscheinlich absurd ist. Um diese Fälle zu deuten, nimmt er an, dass Dissociation nicht nur in die einfachen Ionen $Cd^{\cdot\cdot}$ und J' eintritt, sondern dass sich wenigstens teilweise auch Komplexe der Art $(CdJ_2.J_2)''$ bilden. Wenn eine gewisse Strommenge von letzteren transportiert ist, so wird die Konzentrationsänderung an der Anode um den in dem Komplexe übergeführten Betrag von Neutralsalz vermehrt. Bei der Erwähnung der Änderung von p bei anderen Salzen sagt er[2]):

[1]) Pogg. Ann. **106,** 385 (1859).

[2]) Loc. cit. S. 546—547.

„Die bedeutende Abhängigkeit der Überführungszahlen von der Konzentration der Lösung erklärt sich in derselben Weise, wie bei dem Doppelsalze ($CdJ + KJ$). Mit der Zunahme des Wassers zerfallen die Doppelatome in immer wachsender Zahl in die einfachen, der Strom wird daher immer mehr von den einfachen geleitet, welche bei starker Verdünnung allein vorhanden sind.

Nur durch diese Deutung vermag ich den Thatsachen gerecht zu werden und stehe nicht an, dieselbe auf das Verhalten sämtlicher Salze, welche zur Magnesiagruppe gehören, zu übertragen. Die schon früher für einen Teil derselben angegebenen Überführungszahlen sind ebenfalls in hohem Grade von der Konzentration abhängig und würden, wenn noch konzentriertere Lösungen in hinreichender Ausdehnung untersucht werden könnten, für das Anion ebenfalls die Einheit übersteigen".

In neuerer Zeit hat auch Bredig[1]) die Möglichkeit ausgesprochen, diese Schwierigkeit mit Hilfe von Komplexionen zu erklären, ebenso nimmt Noyes[2]) in Lösungen von $^1/_{10}$-norm. $BaCl_2$ die Existenz von komplexen Ionen $BaCl_3'$ oder $BaCl_4''$ an.

Die natürlichste Annahme lässt sich über die Art und Weise machen, nach der sich ein Salz wie $MgCl_2$ dissociiert. Danach bilden sich zunächst die zwei Ionen $MgCl^{\cdot}$ und Cl', von denen das erstere sich bei weiterer Verdünnung in die einfachen Ionen $Mg^{\cdot\cdot}$ und Cl' dissociiert. Noyes[3]) schliesst dies aus der Löslichkeitsmessung derartiger Salze; indessen würde die Bildung solcher Ionen (komplexer Kationen) eine der thatsächlich beobachteten Änderung von p gerade entgegengesetzte bewirken. Möglicherweise können seine Resultate ebensogut durch die Annahme komplexer Anionen, z. B. ($MgCl_2.Cl_2''$) gedeutet werden. Die Bildungstendenz komplexer Ionen ist ausführlich von Abegg und Bodländer[4]) erörtert. Sie zeigen, dass diese stets durch Verbindung eines freien elektrisch geladenen Ions mit einer elektrisch neutralen Molekel gebildet werden; letztere kann den Charakter eines Salzes haben oder nicht. Als Beispiel für den ersten Fall mag das komplexe Salz $K_3Fe(CN)_6$ dienen. Dieses wird gebildet aus dem einfachen Kation $K^{\cdot}$ und dem komplexen Anion $Fe(CN)_6'''$, welch letzteres sich aus dem Neutralteil $Fe(CN)_3$ und dem einfachen Anion CN' zusammensetzt.

Ähnlich wird das komplexe Anion der Perjodide J_3' durch Vereinigung des Anions J' mit der neutralen Molekel J_2 gebildet. Diese

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 262 (1894). [2]) Loc. cit.

[3]) Diese Zeitschr. **9**, 618 (1892).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 471 (1899).

Definition umfasst auch die Doppelsalze, welche sich von den Ferrocyaniden und anderen Salzen nur graduell durch ihre grössere Tendenz zur Dissociation in ihre Komponenten bei ihrer Lösung in Wasser unterscheiden.

Nur bei den schwachen Ionen offenbart sich diese Tendenz zur Bildung stabiler Komplexe, und nach der von Abegg und Bodländer aufgestellten Theorie ist diese Tendenz ein Mass für die Elektroaffinität oder für die Fähigkeit eines Atomes, sich mit einer elektrischen Ladung zu vereinigen und so ein Ion zu bilden. „Je schwächer ein Ion ist, um so mehr sucht es, durch Addition eines Neutralteils Komplexe zu bilden". Die Natur des zu bildenden Komplexes, ob es Anion oder Kation wird, hängt davon ab, ob das einfache Anion oder das Kation grössere Elektroaffinität besitzt. „Das schwächere beider Ionen wird sich mit dem Neutralteile zu einem Komplex verbinden".

So sind die Komplexe, welche sich in Lösungen von Chloriden der alkalischen Erden bilden, Anionen, da die relativ starken Kationen geringere Neigung zur Verbindung mit dem neutralen Salz zeigen als die Chlorionen. Andererseits müssen in Lösungen von Silbernitrat, dessen Kationen sehr schwach, dessen Anion eines der stärksten ist, die Komplexe, wenn solche sich überhaupt bilden, Kationen sein. In der That zeigen Hittorfs Messungen, dass sich bei diesem Salze p in der entgegengesetzten Richtung ändert als bei anderen untersuchten Salzen.

Bei den sehr starken Ionen K und Na zeigt sich keine Neigung zur Bildung solcher Komplexe, infolgedessen findet auch keine Veränderung der Überführungszahl mit zunehmender Konzentration statt. Bei den schwächeren Ionen der zweiten Gruppe macht sich eine sehr ausgeprägte Änderung von p bemerkbar, und bei den noch schwächeren Ionen wie Cu und Zn ist die Änderung von p noch deutlicher.

Wenn wir nun diese Auseinandersetzung auf unsere drei Schwierigkeiten anwenden, so finden wir, dass sie mindestens eine qualitative Erklärung liefern kann, ohne unwahrscheinliche Schlüsse mit sich zu bringen.

Nehmen wir an, in einer gegebenen Lösung finde Dissociation derartig statt, dass sich ausser den einfachen Ionen nur eine Art von Komplexen (z. B. komplexe Anionen) bilden, so ist die gesamte transportierte Strommenge proportional:

$$cu + (c - c')\,v + c'v',$$

in welcher Gleichung c die Kationenkonzentration bedeutet, c' die Konzentration der komplexen Anionen, $(c - c')$ die Konzentrationen der

einfachen Anionen, u, v und v' die stets konstanten spezifischen Geschwindigkeiten der Kationen, der einfachen Ionen und der Komplexionen.

Der von den Anionen zur Anode überführte Strom ist:

$$= (c - c')\, v + c' v,$$

mithin:

$$p = \frac{(c - c')\, v + c' v'}{cu + (c - c')\, v + c' v'} = \frac{c v + c' (v' - v)}{c (u + v) + c' (v' - v)}.$$

Da v höchstwahrscheinlich grösser sein wird als v', so scheint diese Gleichung zu beweisen, dass durch Bildung von Komplexen p kleiner und nicht grösser werden sollte. Jedoch wurde bei den Hittorfschen Versuchen, während die mittels Silbervoltameters gemessene Strommenge genau durch den Ausdruck $c (u + v) + c' (v' - v)$ wiedergegeben wird, der Zähler des eben angegebenen Bruches durch eine Messung der Konzentrationsänderung bestimmt, der Betrag letzterer hängt aber von dem Typus des gebildeten Komplexes ab.

Wenn u, v und v' die Geschwindigkeit der Materie darstellen, welche eine elektrische Ladung überführt, so stehen u und v im Zusammenhange mit dem Transport einfacher Äquivalente von einem Teile der Lösung zum anderen.

Ist m die Anzahl einwertiger Anionen, in welche der Komplex bei vollständiger Dissociation zerfallen würde, so ist die Wanderung der durch Komplexe hervorgerufenen Konzentrationsänderung proportional mv'; mithin ist der Konzentrationszuwachs an der Anode proportional $(c - c')\, v + c' m v'$, und es wird das Hittorfsche:

$$p = \frac{c v + c' (m v' - v)}{c (u + v) + c' (v' - v)} = \frac{u + \alpha (m v' - v)}{u + v + \alpha (v' - v)},$$

wo $\alpha = c'/c$ ist, oder das Verhältnis der Komplexe zu den Gesamtanionen.

Da nun, wie wir schon früher vermerkten, v' wahrscheinlich kleiner als v ist, so verkleinert sich der Nenner und, wenn m nicht gerade sehr klein ist, wird $mv' > v$; also der Zähler wächst mit der Komplexbildung, oder die so bestimmte Anionenüberführungszahl nimmt mit der Bildung komplexer Anionen, d. h. mit der Konzentration zu. Bei Gegenwart komplexer Kationen findet die Änderung nach der entgegengesetzten Richtung statt. Bringt man die obere Gleichung in die Form:

$$p = \frac{v + \alpha (v' - v) + \alpha v' (m - 1)}{v + \alpha (v' - v) + u},$$

so ersieht man daraus, dass für den Fall $p > 1$ nur $\alpha v' (m - 1) > u$ werden muss, eine Beziehung, welche erfüllt wird, falls α oder m sehr gross ist.



Bei den *Cd*- und *Zn*-Salzen sind die Anionen wahrscheinlich komplexer als in der Magnesiumgruppe.

Für die Beziehung des Dissociationsgrades zu u gilt folgendes: Definieren wir den Dissociationsgrad als das Verhältnis der gesamten Kationen oder Anionen zu der gesamten Anzahl der Molekeln, so ist, wenn c die Konzentration und n die Gesamtkonzentration ist, $c/n = x$.

Die Leitfähigkeit der Lösung ist:

$$\varkappa = \varepsilon \left[c\,(u + v) - c'\,(v - v')\right],$$

oder wenn $\frac{c'}{c} = \alpha$ ist:

$$\varkappa = \varepsilon c\,[(u + v) - \alpha\,(v - v')].$$

Für eine beliebige andere Konzentration:

$$\varkappa_1 = \varepsilon c_1\,[(u + v) - \alpha_1\,(v - v')].$$

Da die molekulare Leitfähigkeit $\Lambda = \frac{\varkappa}{n}$ ist, so erhalten wir:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_1} = \frac{\frac{c}{n}\,[(u + v) - \alpha\,(v - v')]}{\frac{c_1}{n_1}\,[(u + v) - \alpha_1\,(v - v')]}.$$

Bei unendlicher Verdünnung wird:

$$c = n \text{ und } \alpha = 0,$$

also:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \frac{x\,[(u + v) - \alpha\,(v - v')]}{u + v}$$

$$= x - \alpha x\,\frac{v - v'}{u + v},$$

$$x = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} + \alpha x\,\frac{v - v'}{u + v}.$$

Also nur für den Fall, dass $v = v'$ oder $\alpha = 0$ ist, bekommen wir den wirklichen Dissociationsgrad aus den Leitfähigkeiten.

Ferner sind wir unfähig, aus den Leitfähigkeiten und Überführungszahlen die Werte der spezifischen Ionengeschwindigkeiten für irgend eine Ionengattung zu bestimmen, wenn nicht die Überführungszahl bei einer derartigen Verdünnung gemessen wird, wo keine Komplexe mehr existieren. Bei anderen Werten von p erhalten wir dafür:

$$U = xu - \alpha x v'\,(m - 1)$$

und:

$$V = xv + \alpha x\,(mv' - v),$$

daher steigt auch die scheinbare Geschwindigkeit der Anionen, während die der Kationen abnimmt, bei zunehmender Konzentration oder, was

dasselbe ist, bei Vergrösserung von α. Um daher die spezifischen Geschwindigkeiten von Kationen, wie *Ba*, *Ca*, *Cu* etc. zu bestimmen, muss man den Wert von p bei sehr grosser Verdünnung kennen. Diese Verdünnung muss bedeutend grösser sein als irgend eine, bei der bisher diese wichtige physikalische Konstante bestimmt wurde.

Es verdient erwähnt zu werden, dass die jüngst von Noyes für 0·02-norm. $BaCl_2$- und $Ba(NO_3)_2$-Lösungen bestimmten Werte von p für die absolute Geschwindigkeit des *Ba* in den Lösungen beider Salze die gleiche Zahl geben:

$$(1 - p)A_{\infty}/\varepsilon \text{ für } BaCl_2 \quad = 0{\cdot}000564$$
$$\text{für } Ba(NO_3)_2 = 0{\cdot}000562.$$

Da der Gesamtbetrag des Stromes, der durch die Querschnittseinheit des leitenden Mediums geht, in der Einheit der Zeit unter einem Potentialgefälle von π Volt pro cm $= \varepsilon\pi c\,[(u + v) - \alpha\,(v - v')]$ ist, so ist der Strombetrag der durch einen Querschnitt A in einer Lösung der Konzentration n geht, durch die Gleichung gegeben:

$$i = A\pi x\,[(u + v) - \alpha\,(v - v')]\,\frac{n}{\varepsilon},$$

da:

$$x = \frac{c}{n} \text{ ist.}$$

Also hat die Gleichung in der Form, wie sie Masson angiebt, keine Gültigkeit mehr für Lösungen, die komplexe Ionen enthalten, ein Schluss, der durch die von 1 abweichenden Werte für das Verhältnis $\frac{i\varepsilon}{An(U+V)}$ bei diesen Salzen in der Tabelle 5 bestätigt wird.

Die von Kohlrausch gegebenen und im ersten Teile dieser Arbeit angeführten Ableitungen über die Bewegungen eines Flüssigkeitsteiles mit von der Nachbarschaft abweichender Konzentration während der Elektrolyse finden, da diese Bewegungen durch eine Änderung der Überführungszahl hervorgerufen werden, eine einfache Erklärung durch die Annahme komplexer Ionen. Nehmen wir eine Lösung an, die anfänglich einen Abschnitt von anderer Konzentration enthält, und nehmen wir zuerst an, es seien keine Komplexe zugegen, oder, was dasselbe ist, p sei konstant, dann transportieren nur die einfachen Ionen den Strom, der nicht dissociierte Teil des Salzes bleibt unberührt (von Diffusion abgesehen), es findet also keine Bewegung statt. Sodann wollen wir das Vorhandensein von Komplexen, d. h. eine Variation von p annehmen; es wird in diesem Falle ausser der Bewegung des dissociierten Salzes zum mindesten ein Teil des übrigen Salzes vom Strom transportiert, es finden also Bewegungen des betreffenden Teiles statt. Sind die Komplexe



Kationen, d. h. *p* nimmt mit steigender Konzentration ab, so geht die Bewegung in positiver Richtung; wächst dagegen *p*, oder sind die Komplexe Anionen, so geht sie in negativer Richtung. Dies steht in vollständiger Übereinstimmung mit Kohlrauschs Ableitungen.

Dies Verhalten eines derartigen Flüssigkeitsabschnitts erklärt zugleich die Änderung von *p*, die man bei der Messung der beiden Grenzen findet; denn nehmen wir an, die Grenzen befinden sich zwischen Indikator und einfachen Ionen, so findet gleichzeitig und unabhängig die Wanderung der Komplexe statt. Dadurch wird die gesamte Flüssigkeitssäule (Kationen und Anionen) in positiver oder negativer Richtung bewegt, je nachdem die Komplexe Kationen oder Anionen sind. Es wird also die scheinbare Geschwindigkeit der einen Grenze verringert, während die der anderen zunimmt. Der Einfluss der Gegenwart derartiger Komplexe auf die Geschwindigkeit der Grenzen zwischen zwei Lösungen ist eine Frage von grosser Wichtigkeit und verdient streng mathematisch untersucht zu werden. Sie ist indessen weder von Kohlrausch, noch von Weber in den oben citierten Arbeiten in Erwägung gezogen.

Möglicherweise ändert sich an der Aniongrenze, wo der Indikator zwei Ionen von verschiedener Geschwindigkeit folgt, die Konzentration der Lösung innerhalb der Grenze um einen geringen Betrag.

Eine derartige Änderung tritt zweifellos an der Aniongrenze von $MgSO_4$- und $CuSO_4$-Lösungen auf und geht in der Richtung einer an dieser Stelle eintretenden Konzentrationsverminderung.

Letztere geht Hand in Hand mit einer Vergrösserung des Widerstandes und demgemäss mit einer Erhöhung des Potentialgefälles. Infolge dessen wird diese Grenze eine grössere Geschwindigkeit aufweisen, ein Ergebnis, welches ebenfalls dazu beiträgt, die Zunahme von *p* in konzentrierteren Lösungen zu erklären.

Der experimentelle Beweis für die angegebenen Änderungen wurde in folgender Weise gewonnen: —

Der in Fig. 2 abgebildete Apparat wurde mit der zu messenden Lösung gefüllt und die Kammern mit den Indikatorgelees *C* und *C'* zur Untersuchung der Aniongrenze eingesetzt. *C'* enthält den Anionindikator. Nach Schliessung des Stromes wurde die Leitfähigkeit der Lösung zwischen *a* und *b* gemessen.

Wenn die Konzentration überall bis zur Grenze die gleiche ist, so wird die Leitfähigkeit so lange konstant bleiben, bis die Grenze den Draht *b* erreicht; sodann wird sie plötzlich abnehmen, und zwar wieder

so lange, bis beide Spitzen *a* und *b* sich innerhalb der Indikatorlösung befinden.

In Fig. 5 sind die Leitfähigkeitskurven für die Umgebung der Aniongrenze bei Lösungen von $MgSO_4$ und $CuSO_4$ aufgezeichnet. Als Abscissen sind die Orte der Grenze zur Zeit der Beobachtung eingetragen; die Lage der Platinspitzen ist in jeder Kurve durch zwei kleine Kreise angedeutet. Als Ordinaten sind die Leitfähigkeiten der zwischen beiden Spitzen befindlichen Flüssigkeitssäulen aufgezeichnet.



Fig. 5.

Die in gleicher Weise für KCl bestimmte Kurve ist ebenfalls eingezeichnet. Wenn wir diese Kurve von links nach rechts verfolgen, so sehen wir, dass die Leitfähigkeit und damit die Konzentration so lange konstant bleibt, als beide Spitzen innerhalb der Lösung sind, dass aber ein plötzlicher bedeutender Abfall der Leitfähigkeit sich einstellt, nachdem die Grenze die Spitze *b* passiert hat. Dieser Abfall dauert fort, und die Konzentration ist nicht eher konstant, als bis beide Spitzen innerhalb der Indikatorlösung sind. Die Kurven von $MgSO_4$ und $CuSO_4$ weisen keine derartige Konstanz der Leitfähigkeit innerhalb der Grenze auf. Man erkennt im Gegenteil, dass gerade, wenn sich die Grenze der Spitze *b* nähert, eine beträchtliche Änderung eintritt.

Die Kationgrenze von $MgSO_4$ wurde in gleicher Weise untersucht; es zeigte sich indessen nur eine sehr schwache Leitfähigkeitsänderung, diese wies aber die entgegengesetzte Richtung auf als bei der Aniongrenze.

Einen weiteren sehr schlagenden Beweis dafür, dass an der Aniongrenze einer $CuSO_4$-Lösung Verdünnung eintritt, erhält man durch einfache Beobachtung der Lösung während eines Experiments.

Bei Anwendung von $NaC_2H_3O_2$ als Indikator resultiert ein System, bei welchem eine dunkelblaue $Cu(C_2H_3O_2)$-Lösung über der helleren Lösung des Sulfats liegt. Es tritt eine vollkommene Grenze auf, bei der Refraktions- und Farbengrenze absolut identisch sind; jedoch die Lösung dicht unter dem Indikator ist viel heller als die 0·5 cm tiefer gelegene, und zeigt somit eine Verminderung der Cu-Konzentration. Dieser Farbenunterschied wurde in jedem Versuche festgestellt, der $CuSO_4$ als mittlere Lösung enthielt; er ist stets viel deutlicher bei konzentrierteren Lösungen zu sehen.

Einige Versuche zeigen, dass komplexe Ionen, welche von den bisher betrachteten verschieden sind, unzweifelhaft existieren. Am deutlichsten trat dies zu Tage bei der Messung der Überführungszahl von Kaliumferrioxalatlösung. Bei diesem Salz gelang es, eine sehr gute Grenze mit Ac-Ionen als Anionindikator zu erzielen. Am anderen Rohrende, wo der Komplex in den Kationindikator eintritt, bildet sich eine Lösung von Lithiumferrioxalat, und das Komplexion drang ungefähr 1 cm in das $LiCl$-Gelee auf seinem Wege zur Anode ein.

Bei einem anderen Versuche wurde der Beweis für die Konstitution der Perjodide geliefert:

Der Apparat Fig. 1 wurde mit 0·5-norm. KJ gefüllt, welche Jod enthielt, als Indikatoren dienten $NaAc$ und $LiCl$.

An der Kathodenseite, wo sich die Grenze $\frac{Ac}{J}Na$ bildete, trat eine Fällung von J ein, zweifellos deshalb, weil das J_3-Ion langsamer ist als das J-Ion, so dass eine gewisse Menge der ersteren in einem Teile des Systems zurückblieb, wo das Gleichgewicht zwischen KJ, J_2 und KJ_3 gestört war. Aus diesem Grunde wurde nahezu das gesamte Jod aus der Lösung ausgefällt. Die Existenz komplexer J_3-Ionen wurde sicher durch das Verhalten der Lösung am Anodenende bewiesen; hier wandert die $\frac{Li}{K}J$-Grenze von der gelatinierten $LiCl$-Lösung weg, während gleichzeitig die J-Ionen in letztere unter Bildung von LiJ eintreten. Es dringen indessen nicht allein J-Ionen in das Gelee, sondern auch

J_3-Ionen, und das Gelee wird in einer Länge von ca. 1 cm durch die gebildete LiJ_3-Lösung tiefrot gefärbt. Das Jod dringt viel zu schnell ein, als dass es durch Diffusion erklärt werden könnte, und ein Gegenversuch zeigte, dass die Dicke der in derselben Zeit durch Diffusion von Jod gebildeten Schicht nur ca. 1 mm betrug, auch keine so scharf abgegrenzte Linie zwischen den gefärbten und den farblosen Teilen des Systems aufwies.

Ältere Beweise für die Existenz der Verbindung KJ_3 wurden von Le Blanc und Noyes[1]) gegeben, ferner von Jakowkin[2]), Noyes und Seidensticker[3]), endlich von Dawson[4]), der die Dissociation der Verbindung KJ_3 in die Ionen K und J_3 erörtert.

Noch eine weitere Versuchsreihe kann angeführt werden, welche in gleicher Weise die Gegenwart von Komplexen in $CuSO_4$-Lösungen andeutet. Wenn für eine Lösung dieses Salzes die drei Indikatoren Cd, Mg oder Li benutzt werden, so kann man einen grossen Unterschied in ihrem Verhalten feststellen. Cd erfüllt die Bedingung, dass es langsamer als Cu ist, infolgedessen bleibt auch die Lösung hinter der Grenze vollkommen farblos. Bei den beiden anderen Indikatoren wird diese Bedingung nicht erfüllt. Wenn Mg dem Cu folgt, so bleibt letzteres hinter der Grenze zurück, und die Farbe verschwindet erst ca. 2 cm hinter der Grenze; es fand sich indessen, dass kein Cu in das $MgSO_4$-Gelee eintrat.

Benutzt man Li als Indikator, so bleibt ebenfalls Cu hinter der Grenze zurück, jedoch verblasst die Farbe nicht, wie vorher erwähnt wurde, vollkommen, sondern die blaue Farbe des in der ca. 6 cm langen Li_2SO_4-Lösung zurückgebliebenen Kupfers ist vollständig gleichmässig, indessen heller als die der zu messenden Lösung.

Untersuchte man das $LiCl$-Gelee nach dem Versuche, so fand man, dass das Cu ca. 3—3·5 mm eingedrungen war, was für die Überführung des Cu als komplexes Anion zur Anode spricht.

Diese Erscheinung hängt möglicherweise mit der Thatsache zusammen, dass die Doppelsulfate des Kupfers zu der Klasse $M'_2Cu(SO_4)_2$ gehören. Danach würde ein Komplex $Cu(SO_4)_2''$ bei Gegenwart eines einwertigen Kations wie Li stabil sein, jedoch nicht bei einem Kation vom Typus des Mg.

Die in den vorangehenden Seiten erläuterte Methode bietet ein einfaches und genaues Mittel, um Überführungszahlen der einfachsten

[1]) Diese Zeitschr. **13,** 359 (1894); **20,** 19 (1896).
[2]) Diese Zeitschr. **6,** 385 (1890). [3]) Diese Zeitschr. **27,** 357 (1898).
[4]) Chem. Soc. Journ. **79,** 238 (1900).



Salztypen zu bestimmen; in ihrer gegenwärtigen Form lässt sie sich nur für konzentriertere Lösungen anwenden. Durch Abänderungen wird sie sich jedoch wahrscheinlich auch zur Messung verdünnterer Lösungen ausbilden lassen. Bei Salzen zweiwertiger Metalle ist die Methode nicht so unzweifelhaft richtig, weil es noch an einer mathematischen Kenntnis des Mechanismus der Veränderungen fehlt, die an der Grenze infolge der Bildung von Komplexen auftreten können.

Die Existenz letzterer kann man mit einer Wahrscheinlichkeit als erwiesen ansehen, die fast Sicherheit ist, doch der Beweis dafür ist bisher nur qualitativ; durch die Lösung der Aufgabe, wie die Geschwindigkeit der Grenze durch Gegenwart von Komplexen und ihre Dissociation ausserhalb der Grenze beeinflusst wird, wird es möglich sein, Mittel zur quantitativen Bestimmung des Verhältnisses der Komplexe zu den einfachen Ionen in einer gegebenen Lösung zu finden.

Zum Schlusse ist es dem Verfasser eine besonders angenehme Pflicht, Herrn Professor Abegg seinen Dank für die Unterstützung auszusprechen, die er ihm während der Arbeit zu teil werden liess.

Breslau, Mai 1901.

Beiträge zur Theorie der direkten Bestimmungsmethode von Ionenbeweglichkeiten.

Von

R. Abegg und **W. Gaus**.

(Mit 4 Figuren im Text.)

In der vorstehenden Abhandlung hat B. D. Steele gezeigt, dass man auf einem sehr eleganten und einfachen Wege eine direkte Messung von Ionenbeweglichkeiten erreichen kann, indem man die elektrolytisch sich verschiebenden Grenzen zweier Lösungen messend verfolgt. Die Kriterien dafür, dass diese Grenzverschiebungen auch genau der zu messenden Grösse entsprechen, sind ebenfalls bereits von Steele erörtert, doch bleiben noch eine Reihe von theoretischen und praktischen Fragen offen, deren einige im folgenden beantwortet werden sollen. Hierdurch wird zugleich ein Bild über die Genauigkeit und die Fehlerquellen der Methode gewonnen.

I. Einfluss der Ausgangskonzentration der aneinandergrenzenden Elektrolyte.

A. Die einwärts wandernden Grenzen.

Der Theorie gemäss ist das Konzentrationsverhältnis der beiden gleichionigen Elektrolyte an einer normal wandernden Grenze gleich dem Verhältnis der Überführungszahlen ihrer ungleichen Ionen, also stets kleiner in dem Elektrolyten, welcher, in der Wanderungsrichtung der Grenze gesehen, der hintere ist. Dieser Elektrolyt, der das Indikatorion enthält, befindet sich bei Steele zu Beginn des Versuches lediglich im Gelee. Aus diesem wandert das Indikatorion mit der Grenze in die wässerige Lösung hinein und bildet mit dem entgegenkommenden gemeinsamen Ion des Mittelelektrolyten die fortwährend an Ausdehnung zunehmende Zone des Indikatorelektrolyten, und zwar von einer Konzentration, wie sie die jenseits der Grenze liegende Konzentration des Mittelelektrolyten erfordert (siehe vorstehende Abhandlung

Seite 694). Nehmen wir nun an, das Indikatorgelee sei von Anfang konzentrierter, als hiernach notwendig, so wird der elektrolysierende Strom aus dem Ionenvorrat des Gelees nur, soviel nötig, fortführen, und beliebig konzentriertere Gelees werden demnach keinen Einfluss auf die Konzentration der wässerigen Zone des Indikatorelektrolyten ausüben.

Ist dagegen die Geleekonzentration geringer als erforderlich, so muss, gleiche Stromstärke wie früher vorausgesetzt, die Grenze mit ihrem Vorrücken so lange warten, bis der Strom im Indikatorelektrolyten die Konzentrationserhöhung zustande gebracht hat, und während dieser Zeit wächst durch die Ionennachlieferung die Konzentration im Mittelelektrolyten unmittelbar an der Grenze an, erzeugt so eine grössere Leitfähigkeit und damit ein geringeres Potentialgefälle.

Durch die folgenden Versuche haben wir im Einklang damit festgestellt, dass bei der Verdünnung des Anionenindikators unter die Konzentration des Mittelelektrolyten das Geschwindigkeitsverhältnis V/U der Grenzen abnimmt:

Es bedeutet c_x Konzentration des Kationen-Indikatorgelees,
c_a „ „ Anionen-Indikatorgelees.

Mittelelektrolyt	c_a	c_x	V/U
0·53-norm. KCl	2	1	0·93
„ „	1	1	0·93
„ „	0·46	1	0·91
„ „	0·33	1	0·87
„ „	0·1	1	0·67
0·53-norm. $NaCl$	2	1	1·51
„ „	1	1	1·50
„ „	0·33	1	1·33

Für die Praxis der Methode geht hieraus hervor, dass die **Indikatorgelees der Konzentration des Mittelelektrolyten mindestens äquivalent sein sollen.** Sie können beliebig grösser sein, soweit es die Gelatinierbarkeit erlaubt, ohne dass man etwa bei oberhalb stehender Elektrodenkammer ein Heruntersinken spezifisch schwerer Schlieren zu besorgen hätte.

B. Auseinanderwandernde Grenzen.

Schichtet man gemäss Figur 1 die zwei Elektrolyten $LiCl$ und $NH_4C_2H_3O_2$ übereinander, letzteren als leichteren nach oben, und schickt einen Strom in der Richtung hindurch, dass in positiver Richtung $Li^{\cdot}$ hinter $NH_4^{\cdot}$, in negativer also $C_2H_3O_2'$ hinter Cl' folgt, so haben wir hiermit die Vorbedingungen dafür, dass diese beiden Grenzen scharf bleiben,

denn es folgt beiderseits das langsamere Ion dem beweglicheren. Die beiden ursprünglich identischen Grenzen schliessen zwischen sich eine immer anwachsende Zone von $LiC_2H_3O_2$ ein, und die Geschwindigkeit ihres Fortschreitens ist abhängig einerseits von den Beweglichkeiten der Ionen $Li^{\cdot}$ und $C_2H_3O_2'$, andererseits von dem an der betreffenden Grenze auf jedes einwirkende Potentialgefälle.

Nun ist in diesem Falle die Konzentration des durch Elektrolyse entstandenen Mittelelektrolyten keineswegs an den beiden Grenzen identisch, wie dies bei den Steeleschen Versuchen der Fall ist, sondern die Konzentrationen stellen sich, wiederum automatisch, nach denjenigen der Aussenelektrolyte ein, in die die Grenzen hineinwandern, wie sich leicht aus dem Schema der Fig. 1 ergiebt.

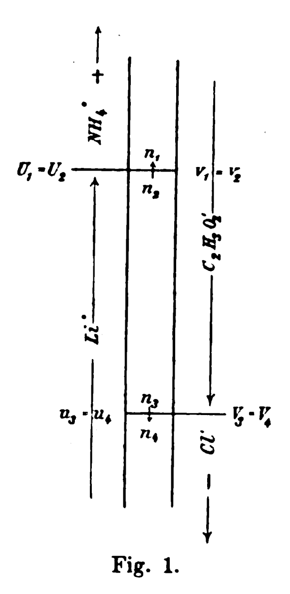


Fig. 1.

Es bedeuten:

U, resp. V die beobachteten Geschwindigkeiten der Kationen, resp. Anionen,

n_1 die Konzentration in dem Ausseneelektrolyten mit dem schnelleren Kation,

n_4 diejenige in dem mit dem schnelleren Anion,

n_2 und n_3 diejenigen im entstehenden Mittelelektrolyten,

p mit entsprechenden Indizes, die entsprechenden Anionenüberführungszahlen:

Aus der Gleichheit des Stromes in allen Querschnitten folgt:

$$n_1(U_1 + V_1) = n_2(U_2 + V_2) = n_3(U_3 + V_3) = n_4(U_4 + V_4),$$

und weiter:

$$\frac{n_2}{n_3} = \frac{U_3 + V_3}{U_2 + V_2} = \frac{U_3 + V_3}{V_3} \cdot \frac{U_2}{U_2 + V_2} \cdot \frac{V_3}{U_2} = \frac{1 - p_2}{p_3} \cdot \frac{V_3}{U_2}, \tag{1}$$

ebenso:

$$\frac{n_1}{n_4} = \frac{U_4 + V_4}{U_1 + V_1} = \frac{1 - p_1}{p_4} \cdot \frac{V_4}{U_1}.$$

Da nun wegen $U_1 = U_2$ und $V_3 = V_4$ auch $\frac{V_3}{U_2} = \frac{V_4}{U_1}$ ist, so wird:

$$\frac{U_1}{V_4} = \frac{U_2}{V_3} = \frac{n_4}{n_1} \cdot \frac{1 - p_1}{p_4} = \frac{U}{V}, \tag{2}$$

d. h. dieses Verhältnis der Grenzverschiebungen U_2/V_3 ist proportional dem Konzentrationsverhältnis der beiden Aussen-

elektrolyte, und der Proportionalitätsfaktor stellt das Verhältnis der Überführungszahlen der beiden beweglicheren Ionen in den Aussenelektrolyten dar.

Die zur Prüfung hiervon angestellten Versuche wurden in einem gut kalibrischen Rohr (Fig. 2) vorgenommen, in dessen Mitte ein Hahn mit nahe gleich weiter Bohrung angebracht war. Dasselbe wurde auf eine Elektrodenkammer der Art *D* in Fig. 1 vorstehender Abhandlung aufgesetzt. Die Kammer enthielt das Gelee des spezifisch schwereren Aussenelektrolyten, dessen wässerige Lösung in den unteren Teil des Rohres einschliesslich der Hahnbohrung eingefüllt wurde. Nach Schliessen des Hahnes wurde der obere Teil des Rohres mit dem anderen Aussenelektrolyten gefüllt und das Rohr mit einer oberen Elektrodenkammer *C* verschlossen, die das Gelee des oberen Elektrolyten enthielt.

Durch Öffnen des Hahnes wurde gleichzeitig der Strom geschlossen und die Grenze beider Aussenelektrolyte hergestellt.

Bei der Variation der Konzentrationen war man in Rücksicht auf die spezifischen Gewichtsverhältnisse natürlich darauf beschränkt, den oberen Elektrolyten verdünnter als den unteren zu nehmen.

Die Messungen konnten erst dann beginnen, wenn die nach unten wandernde Grenze den Hahn verlassen hatte.

Es wurden die Kombinationen zu je zweien der drei Elektrolyte $NH_4C_2H_3O_2$, $LiCl$ und $NaCl$ untersucht. Die Ergebnisse enthält die folgende Tabelle:

$NH_4C_2H_3O_2$ (n_1)	$LiCl$ (n_4)	U/V	$\frac{n_1}{n_4} \cdot \frac{U}{V}$	$\frac{1-p_1}{p_4}$
0·320	0·484	1·38	0·92	0·92
0·360	0·484	1·22	0·91	
0·400	0·484	1·07	0·89	
0·440	0·484	0·97	0·88	
0·480	0·484	0·88	0·87	
0·480	0·491	0·89	0·87	
0·480	0·552	1·00	0·87	
0·480	0·614	1·09	0·85	
0·480	0·675	1·20	0·86	
0·480	0·737	1·33	0·87	
0·400	0·737	1·60	0·87	
0·320	0·737	2·12	0·92	
			Mittel 0·88	

$NH_4C_2H_3O_2$	$NaCl$			
0·479	0·526	1·25	1·14	1·07
0·319	0·526	1·81	1·10	
			Mittel 1·12	

$NaC_2H_3O_2$	$LiCl$			
1·0	0·987	0·876	0·89	0·78
0·5	0·987	1·80	0·91	
0·33	0·987	2·52	0·85	
			Mittel 0·88	

Die Übereinstimmung zwischen der theoretisch aus Hittorfs Überführungszahlen berechneten Konstanten $(1-p_1)/p_4$ mit dem Quotienten aus dem Verhältnis U/V der Grenzgeschwindigkeiten zu dem n_1/n_4 der Konzentrationen ist namentlich für das letzte Elektrolytenpaar nicht hervorragend, doch werden wir noch einen wahrscheinlichen Erklärungsgrund hierfür kennen lernen. Immerhin zeigen die Zahlen unzweifelhaft, dass sich in der That die Konzentrationen an den Grenzen des

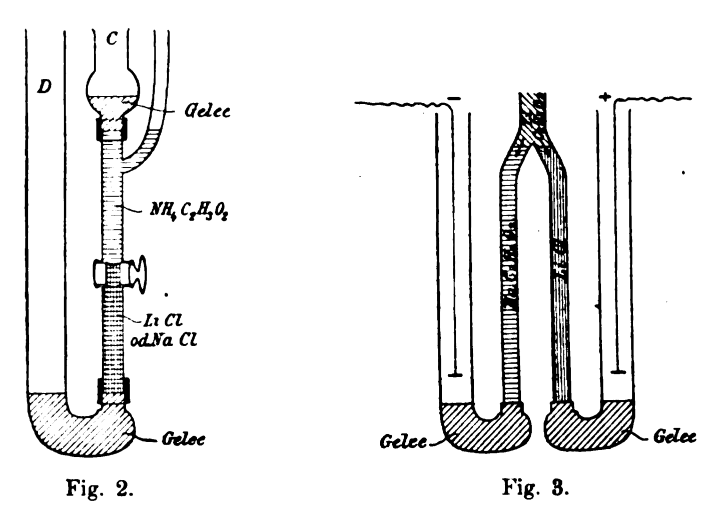


Fig. 2. Fig. 3.

Mittelelektrolyten nach denjenigen der Aussenelektrolyte einstellen, in die sie hineinwandern.

Für die Untersuchung des Elektrolytpaares $NaC_2H_3O_2 \mid LiCl$ musste ein besonderer Apparat, wie ihn Fig. 3 zeigt, angewendet werden, da der entstehende Mittelelektrolyt $LiC_2H_3O_2$ spezifisch leichter als jeder der Aussenelektrolyte ist, während er in den beiden anderen Fällen ein mittleres spezifisches Gewicht hat. Der Versuch mit dem Apparat Fig. 3 wurde so in Gang gesetzt, dass nach Verbindung des ∩-Rohres mit den Elektrodenkammern erst jeder Schenkel mit der betreffenden Lösung bis zur Biegung gefüllt, und darauf der Stromschluss durch Überschichten von $LiC_2H_3O_2$-Lösung von etwas geringerer Konzentration als n_1 herbeigeführt wurde.

Die wenigst gute Übereinstimmung von $\frac{U/V}{n_1/n_4}$ und $\frac{1-p_1}{p_4}$ in

letzterer Reihe ist vielleicht analog der oben (S. 690) besprochenen Wirkung zu verdünnter Indikatorgelees zu erklären.

Die Methode der auswärts wandernden Grenzen kann zur Ermittelung der Beweglichkeit der langsamst wandernden Ionen dienen, die man in der Steeleschen Form deshalb nicht messen kann, weil man für solche Ionen keine noch langsameren Indikatorionen besitzt.

Denn da Formel (2) sofort aus den zu messenden Grenzgeschwindigkeiten und den bekannten Konzentrationen n_1 und n_4 das Überführungszahlenverhältnis der schnelleren Ionen in den beiden Ausseneelektrolyten liefert, so kann man durch zwei analoge Versuche mit einem gleichen und einem variierten Ausseneelektrolyten das Verhältnis der Überführungszahlen der beiden schnelleren Ionen in zwei Elektrolyten mit gleichem langsameren Ion ermitteln; denn es ist nach (2) im einen Falle:

$$\frac{1-p_1}{p_4} = \frac{n_1}{n_4} \cdot \frac{U}{V},$$

im anderen z. B.:

$$\frac{1-p_1'}{p_4'} = \frac{n_1'}{n_4'} \cdot \frac{U'}{V'},$$

also:

$$\frac{p_4'}{p_4} = \frac{n_1'}{n_4'} \cdot \frac{n_4}{n_1} \cdot \frac{U'}{V'} \cdot \frac{V}{U} \text{ und analog für } \frac{1-p_1'}{1-p_1},$$

woraus man unter Zuhilfenahme der molekularen Leitfähigkeiten die gesuchten Beweglichkeiten erhält.

So giebt z. B. der Quotient der Zahlen vierter Kolumne in obiger Tabelle 0·88 : 1·12 das Verhältnis der Cl'-Überführungen in $NaCl$ und $LiCl$, und 0·88 : 0·88 sollte das Verhältnis der Kationenüberführungen in $NH_4C_2H_3O_2$ und $NaC_2H_3O_2$ sein. Die mangelhafte Übereinstimmung mit den theoretischen Werten 0·92 : 1·07, resp. 1·07 : 0·78 ist sicherlich auf die Komplikation zurückzuführen, dass namentlich das $LiC_2H_3O_2$ im Sinne der Ausführung S. 726 ff. vorstehender Abhandlungen selbst komplex ist, und demnach die einfache Theorie der elektrolytischen Verschiebungen, wie sie den Berechnungen zu Grunde liegt, nicht zutrifft.

II. Die Differenzen zwischen der Hittorfschen und der direkten Methode.

Wenn man die ausserordentliche Sicherheit und Genauigkeit der Steeleschen Zahlen beachtet, so muss es auffallen, dass seine Resultate auch in den Fällen kleine, aber deutliche Abweichungungen von den nach Hittorf gewonnenen Ergebnissen aufweisen, wo die letzteren durch sorgfältigste und vielfache Untersuchungen sichergestellt sind, so dass man vor der Alternative steht, welche von beiden Methoden man als

die sicherere ansehen soll. Den äusserlich ersichtlichen Fehlerquellen nach würde man jedenfalls versucht sein, der direkten Methode den Vorzug einzuräumen. Das von Kohlrausch adoptierte Fundament der Beweglichkeiten der einzelnen Ionen bildet die Überführungszahl des *Cl'* im *KCl*, die zu 0·503 [1]) angenommen wird, während Steele in vorzüglicher Konstanz 0·490—0·488 findet. Danach erschiene das *K˙*, aus der ersteren Zahl das *Cl'* als das schnellere Ion.

Wir stellten nun zunächst noch eine Reihe von Versuchen an, um zu konstatieren, ob nicht die angewandten Stromstärken, also Variation des Potentialfalls einen wenn auch nur sehr kleinen Einfluss auf das resultierende Geschwindigkeitsverhältnis der wandernden Grenzen habe. Wir arbeiteten zu diesen Zwecke nicht mit konstanter Elektrodenspannung, wie Steele, sondern mit Hilfe eines kontinuierlich variierbaren Flüssigkeitswiderstandes nach Nernstschem Prinzip [2]), indem wir während jedes Versuches die Stromstärke und damit das Potentialgefälle im Mittelelektrolyten auf etwa 1 % konstant erhielten. Die Versuche zeigten jedoch, wie folgende Tabelle beweist, keinen merklichen Einfluss innerhalb des Bereiches von Potentialgefällen, die überhaupt gute Grenzen liefern.

Mittelelektrolyt: 3 % *NaCl*-Lösung; Indikatoren *LiCl*, *NaAc*.

Stromstärke in 10^{-2} Ampère	1·0	1·26	1·37	1·57	1·73	2·0	2·17
Geschwindigkeitsverhältnis V/U der *Cl*:*Na*-Grenzen	1·55	1·51	1·51	1·55	1·55	1·545	1·535

Jedoch fand sich ein Fingerzeig zur Auffindung eines störenden Einflusses in der Beobachtung, dass die Gelees in den Endstücken der Elektrodenkammern nach jedem Versuch Spuren von ein- oder auswärts wirkenden Kräften aufwiesen, so dass an die Möglichkeit gedacht werden konnte, dass selbst durch die relativ dicken Gelatineschichten die elektrolysierte Flüssigkeit kataphoretisch transportiert werde.

Um dies zu konstatieren, wurden *KCl*-Elektrolysen in einem etwas modifizierten Apparat vorgenommen, in welchem man ausser der Verschiebung der Grenzen auch die der Flüssigkeitsniveaus oberhalb des Indikatorgelees verfolgen konnte. Zu diesem Zwecke war es nötig, an den Elektroden die Abscheidung von Gasen zu vermeiden, was an der Anode ohne weiteres durch Benutzung einer *Cu*-Elektrode, die sich auflöste, zu erreichen war; an der Kathode, wohin das *Na˙* des Acetats wanderte, konnte durch Zusatz von Kupferacetat eine Kupferab-

---

[1]) Siehe Kohlrausch und Maltby, Wissenschaftl. Abhandlung der Reichsanstalt III, 212 (1900); Kohlrausch, Berliner Akad. Ber. **44**, 1003 (1900).

[2]) Wied. Ann. **60**, 611 (1897); s. auch Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 43 (1902).

scheidung an Stelle der gewöhnlichen Wasserstoffentwickelung gesetzt werden. Die Elektrodenkammern waren, wie Fig. 4 ohne weitere Erklärung zeigt, eingerichtet; das Steigrohr S wurde in seinem Verhältnis zu dem Rohr, in welchem die Grenzen sich bewegen, so kalibriert, dass in dem gemäss Fig. 4 gefüllten Apparat zunächst kathetometrisch die Niveaudifferenz in A und S abgelesen und dann durch Öffnung des Quetschhahns an S die Niveausenkung in diesem Rohr mit der Hebung in A verglichen wurde. In analoger Weise wurden auch die sonstigen Querschnittsvergleichungen der verwandten Rohre angestellt.

Es zeigte sich nun bei einem solchen Versuch, dass wirklich, ganz wie es Hittorf neuerdings für tierische Membranen konstatierte, die KCl-Lösung im Sinne des positiven Stromes durch die Gelees transportiert wurde. Während nämlich

die $K^{\cdot} \mid Li^{\cdot}$ -Grenze um 40·4 mm
und die $Cl' \mid C_2H_3O_2'$-Grenze um 38·3 mm

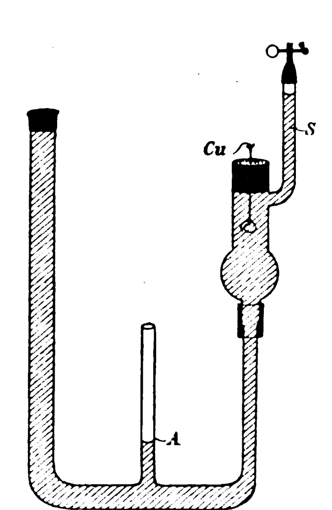


Fig. 4.

vorgerückt waren, woraus sich $U/V = 1{\cdot}05$ berechnen würde, war auf der K/Li-Seite die Säule im Steigrohr um 1·4 mm gefallen, dagegen auf der $Cl/C_2H_3O_2$-Seite die Steigrohrsäule um 2·1 mm gestiegen. Da der erstere Betrag von der Grösse U abzuziehen, letzterer dagegen zu V zugezählt werden muss, so finden wir nunmehr $U/V = \frac{40{\cdot}4 - 1{\cdot}4}{38{\cdot}3 + 2{\cdot}1} = 0{\cdot}963$, und daraus $V/(U + V) = 0{\cdot}508$ in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Werten nach Hittorfscher Methode, die für 0·5-norm. KCl $p = 0{\cdot}513$ ergab.

Weitere Versuche dieser Art, die jedenfalls sämtliche Werte von Steele um eine Kleinigkeit ändern werden, sind noch nicht gemacht worden, doch schien es uns wichtig, diese Korrektur der Steeleschen Arbeit ungesäumt mitzugeben, da uns hierdurch erwiesen scheint, dass die direkte Methode unter Berücksichtigung der Kataphorese vollkommen exakte Zahlen liefert.

III. Die Beleuchtung der Grenzen.

Zum Schlusse sei noch eine Verbesserung der Beobachtungsmethode erwähnt. Steele benutzt zur Erkennung der Grenzen zwischen den

Elektrolyten kleine Gasflammen, doch ist die geeignetste Stellung derselben oft nur schwer aufzufinden und wird durch das Weiterwandern der Grenzen schnell wieder schlecht.

Wir haben statt dessen, von dem Gedanken ausgehend, dass der Unterschied im Brechungsvermögen an den Grenzen wesentlich durch Totalreflexion streifend einfallenden Lichtes sich wahrnehmbar macht, in einige Entfernung hinter den Apparat eine weisse Milchglasscheibe angeordnet, vor welcher in einem Rahmen[1]) eine mattschwarze Metallscheibe auf- und abwärts beweglich ist. Diese Bewegung wird durch Schnur, Rollen und Gegengewicht vom Platz des Beobachters am Kathetometer ausgeführt, so dass man während der Fernrohrablesung die günstigste Stellung des unteren Randes der schwarzen Scheibe einrichten kann. Dieser Rand begrenzt nämlich die Lichtstrahlen, deren Totalreflexion an der Elektrolytgrenze bei streifender Inzidenz sich ausserordentlich scharf beobachten lässt. Es empfiehlt sich natürlich, namentlich Lampenlicht zwischen Beobachter und dem schwarzweissen Schirm fernzuhalten; diffuses Tageslicht ist unschädlich, wenn die Milchglasscheibe nur genügend hell erleuchtet ist.

[1]) Die Rahmenvorrichtung, wie der ganze Apparat zur direkten Messung der Ionenbeweglichkeiten ist von E. Kerker, mechanische Werkstätte, Breslau, Schuhbrücke 48, zu beziehen (siehe auch Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 1011. 1901).

Breslau, im März 1902.

Physik.-chem. Abteilung des Chem. Universitäts-Laboratoriums.

Über das Verbindungsgewicht des Calciums. II.

Von

F. Willy Hinrichsen.

Die Neubestimmung des Verbindungsgewichtes des Calciums durch Glühen von natürlichem, reinem Doppelspat[1]) hatte zu Zahlen geführt, als deren Mittel sich $Ca = 40{\cdot}142$ ergab. Da dieser Wert von den früheren Bestimmungen, als deren Mittel bisher $Ca = 40{\cdot}00$ angenommen wurde, erheblich abwich, so erschien eine Kontrolle meiner Zahlen umsomehr geboten, als die Versuche sämtlich mit demselben Ausgangsmaterial, dem isländischen Kalkspat von einer Fundstelle, angestellt waren, somit etwaige Fehlerquellen, z. B. ein eventueller, analytisch nicht bestimmbarer Magnesiumgehalt des Minerals, in alle Resultate in demselben Sinne eingehen mussten.

Es erschien daher am wünschenswertesten, die Kontrollbestimmungen in der Weise auszuführen, dass eine ganz andere Methode, z. B. die Analyse irgend eines anderen reinen Calciumsalzes, zur Anwendung gelangte. Diese Verbindungen hätten aber alle auf künstlichem Wege dargestellt und durch Umkrystallisieren gereinigt werden müssen. Wie nun bereits Berzelius[2]) gezeigt hat, ist das vollständige Trocknen des künstlich dargestellten Calciumkarbonates unmöglich, da der Niederschlag stets noch Mutterlauge eingeschlossen hält. Um den letzten Rest des Wassers auszutreiben, müsste man so hohe Temperaturen anwenden, dass gleichzeitig Kohlensäureabspaltung einträte[3]). Das Analoge gilt nun, wie ich bereits am Schlusse der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand hervorgehoben habe, auch für alle übrigen künstlich dargestellten Calciumverbindungen, zumal sämtliche für eine Bestimmung des Verbindungsgewichtes des Elementes in Betracht kommenden Salze als Hydrate krystallisieren. So verliert beispielsweise der Gips[4]) den letzten Rest seines Krystallwassers (etwa 1 %) auch nicht bei längerem

---

[1]) Hinrichsen, Diese Zeitschr. **39**, 311 (1901).

[2]) Lieb. Ann. **46**, 241; Journ. f. prakt. Chemie **31**, 258 (1845).

[3]) Erdmann und Marchand, Journ. f. prakt. Chemie **50**, 237.

[4]) Vergl. J. H. van't Hoff, W. Hinrichsen und F. Weigert, Sitzungsberichte der Berl. Akad. der Wiss. 1901, 573.

Erhitzen auf Temperaturen, die nicht allzuhoch über 100° liegen, während bei grösserer Steigerung der Temperatur wieder teilweise Zersetzung eintritt. Auf dieser Fehlerquelle beruhen wohl zum Teil die niedrigeren Werte, die in früheren Arbeiten mit künstlich dargestellten Salzen für das Verbindungsgewicht des Calciums gefunden wurden.

Nach alledem erschien es vorteilhafter, die früheren Versuche mit einem möglichst reinen natürlichen Kalkspat anderer Herkunft zu wiederholen, da nicht anzunehmen war, dass etwaige Verunreinigungen sich bei Krystallen verschiedener Fundorte in genau denselben Verhältnissen finden würden. Ein solches, allen Anforderungen entsprechendes Mineral findet sich nun in Russland am Baidarthor bei Sewastopol in der Krim[1]). Durch die freundliche Vermittelung der Herren Geheimrat Landolt und Geheimrat Beilstein konnte ich mich mit dem Direktor des mineralogischen Institutes der Universität zu St. Petersburg, Herrn Professor Semjatschenski, in Verbindung setzen, der mir liebenswürdigst eine genügende Menge russischer Doppelspatkrystalle zur Verfügung stellte. Allen diesen Herren bin ich für die freundliche Unterstützung bei der vorliegenden Untersuchung zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Das russische Mineral bildet nicht so vollkommen klare Krystalle wie der isländische Doppelspat. Jedoch gelang es bei dem Zerkleinern, auch hier vollständig klare, durchsichtige Bruchstücke zu erhalten, die allein zu den Versuchen verwandt wurden. Die Verunreinigung ist hier etwas beträchtlicher als bei dem früher untersuchten Material. Die Analyse ergab 0·012 °/₀ Kieselsäure und 0·054 °/₀ Eisen, das wieder als Karbonat, bezw. Oxyd in Abrechnung gebracht wurde. Bei der Prüfung auf Magnesium zeigte sich nach mehrfachem Fraktionieren bei der qualitativen Bestimmung eine äusserst schwache Trübung mit Phosphorsalz, deren quantitative Bestimmung jedoch nicht angängig war.

Das Glühen wurde wieder in dem elektrischen Ofen von Timme vorgenommen, der sich auch in diesem Falle vorzüglich bewährte. Bezüglich der Einzelheiten der Versuchsanordnung sei auf die vorige Mitteilung verwiesen.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

I Differenz der Tiegel (Tara schwerer als Tiegel):

	0·04507 g
$CaCO_3$	31·17380 g
	31·21887 g

[1]) Wie mir Herr Prof. Hermann Traube mitteilte, sind die beiden Mineralien auch nach der Art ihrer Entstehung durchaus verschieden. Während nämlich der isländische Doppelspat nur in vulkanischen Gesteinen auftritt, ist der russische Kalkspat sedimentären Ursprungs.

Nach dem Glühen: CaO	17·46008 g		
+ Diff. der Tiegel	0·04507 g		
	17·50515 g		
$CaCO_3$:	31·21887 g	CaO:	17·50515 g
$-SiO_2$:	0·00374 g	$-SiO_2$:	0·00374 g
	31·21513 g		17·50141 g
$-FeCO_3$:	0·01686 g	$-FeO$:	0·01046 g
	31·19827 g		17·49095 g
$+m.k$:	0·00935 g	$+m'k'$:	0·00431 g
	31·20762 g		17·49526 g

$CaCO_3$ = 31·20762 g
CaO = 17·49526 g
CO_2 = 13·71236 g

$$[CaO] = \frac{44 \,.\, 17{\cdot}49526}{13{\cdot}71236} = 56{\cdot}139.$$

Ca = **40·139.**

II. Diff. der Tiegel:	0·04563 g		0·04563 g
$CaCO_3$:	21·96819 g	CaO:	12·29778 g
	22·01382 g		12·34341 g
$-SiO_2$:	0·00264 g	$-SiO_2$:	0·00264 g
	22·01118 g		12·34077 g
$-FeCO_3$:	0·01189 g	$-FeO$:	0·00738 g
	21·99929 g		12·33339 g
$+m.k$:	0·00659 g	$+m'.k'$:	0·00303 g
	22·00588 g		12·33642 g

$CaCO_3$ = 22·00588 g
CaO = 12·33642 g
CO_2 = 9·66946 g

$$[CaO] = \frac{44 \,.\, 12{\cdot}33642 \text{ g}}{9{\cdot}66946} = 56{\cdot}136.$$

Ca = **40·136.**

Die bei diesen Versuchen mit russischem Doppelspat erhaltenen Zahlen sind also um eine Kleinigkeit geringer als die früher gefundenen. Der Unterschied dürfte auf den Gehalt an Magnesium zurückzuführen sein, der sich wenigstens bei der qualitativen Prüfung durch das Auftreten einer schwachen Trübung kenntlich machte, während es bei dem isländischen Doppelspat in Übereinstimmung mit den Angaben von Stas[1]) nicht gelang, auch nur qualitativ die Anwesenheit von Magnesium festzustellen.

Versuche, die Bestimmung des Verbindungsgewichtes des Calciums durch Überführen des gebrannten Kalkes in das Chlorid oder Sulfat zu ergänzen, schlugen fehl, da es nicht gelang, das Oxyd quantitativ in den Tiegeln selbst in die Salze umzuwandeln. Während des langen

[1]) Oeuvres **3.** 337.

Erhitzens war nämlich ein Teil des Kalkes an den Deckel, bez. in die seitlichen Röhren sublimiert, aus denen ein quantitatives Entfernen sich als nicht angängig erwies. Durch diese Sublimation, die nach den bekannten Untersuchungen Moissans über die Flüchtigkeit des Calciumoxyds nicht mehr Wunder nehmen kann, erklärt sich auch, warum auch von den mit natürlichem Kalkspat vorgenommenen früheren Untersuchungen einige zu niedrige Werte ergeben mussten. Das Glühen war stets in offenen Tiegeln bei 1200—1400° vorgenommen worden, und deshalb war stets etwas von dem Kalk mit der Kohlensäure fortgegangen, da die Sublimation bereits bei erheblich niedrigerer Temperatur beginnt. Bei meiner Versuchsanordnung dagegen war diese Fehlerquelle vermieden; denn die Tiegel, in denen das Glühen des Calciumkarbonates vorgenommen wurde, waren durch einen Deckel verschlossen[1], der während des Versuches aus dem elektrischen Ofen herausragte und nicht einmal auf dunkle Rotglut erhitzt wurde. Die Innenseite des Deckels nebst den seitlichen Röhren boten daher dem verdampften Kalk genügend Gelegenheit, sich wieder abzuscheiden, so dass auf diese Weise Verluste vermieden werden konnten. Dass der Kalk wirklich sublimiert und nicht nur durch den während des Glühens durch den Tiegel geschickten Luftstrom mechanisch mitgerissen war, folgte einmal daraus, dass der Luftstrom den Tiegel nur sehr langsam passierte, während andererseits das Röhrchen, durch das er eintrat, nach oben umgebogen war, so dass auch aus diesem Grunde ein Zerstäuben der Substanz so gut wie ausgeschlossen war.

Auf die Analyse eines künstlich dargestellten Calciumsalzes, die ja ohnehin zu niedrige Werte für das Verbindungsgewicht des Elementes erwarten liess, glaubte ich um so eher verzichten zu dürfen, als in jüngster Zeit Richards[2]) diese Untersuchung ausgeführt hat. Aus der Analyse von reinem Calciumchlorid ergab sich der Wert $Ca = 40{\cdot}126$, der, wie zu erwarten, in der That etwas niedriger ist als der von mir beobachtete, andererseits aber von diesem im Verhältnis zu den früheren Bestimmungen so wenig abweicht, dass die von der Atomgewichtskommission[3]) angenommene Zahl $Ca = 40{\cdot}1$ als absolut sicher gelten kann.

---

[1]) Siehe die Abbildung in dieser Zeitschr. **39,** 314 (1901).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **22,** 72 und Privatmitteilung.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 4384 (1901).

Berlin, II. chemisches Laboratorium der königl. Universität.

Referate.

89. Zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik von O. Wiedeburg (Ann. d. Physik (4) **5**, 514—547. 1901). Die vorliegende Arbeit ist wenige Tage vor dem allzu frühen Tode ihres Verf. veröffentlicht worden. Sie enthält eine letzte Zusammenfassung der Anschauungen, zu denen der Verf. auf Grund seiner, von derjenigen der anderen Forscher wesentlich abweichenden Behandlungsweise der nicht umkehrbaren Vorgänge gekommen war. Der Verf., der wegen seines unermüdlichen Forschungstriebes und seines lauteren Charakters sowohl bei seinen Fachkollegen als auch bei seinen Schülern die grösste Achtung und Zuneigung genoss, hat den Lesern dieser Zeitschrift selbst in den ausführlichen Referaten über seine früheren Abhandlungen (**24**, 563. 1897; **25**, 180. 1898; **26**, 741. 1898; **28**, 369. 1899; **29**, 27. 1899; **32**, 406. 1900) seine Methode dargelegt, die irreversiblen Vorgänge mathematisch zu formulieren. — Ein kurzer Auszug der letzten Abhandlung ist kaum möglich; es mag als ein wesentlicher Punkt nur hervorgehoben werden, dass der Verf. eine von der üblichen abweichende Definition der Entropie aufstellt, und dass seine Entropie bei nicht umkehrbaren Prozessen sich nicht vermehrt, sondern konstant bleibt. — Der Verf. gelangt zu dem allgemeinen, theoretischen Ergebnis, welches auch bei der Wärmeleitung Gültigkeit haben soll: „Der Übergang einer Wärmemenge zwischen zwei ungleich temperierten Körpern ist stets verbunden mit der Umwandlung einer Wärmemenge und einer fremden Energiemenge ineinander.“ *Osc. Knoblauch.*

---

90. Untersuchungen über Platinwiderstände und Petrolätherthermometer von L. Holborn (Ann. d. Physik (4) **6**, 242—258. 1901). — Es wurde für sechs Platindrähte der elektrische Leitungswiderstand bei 0°, bei der Temperatur eines Gemisches von Alkohol und fester Kohlensäure (— 78°) und bei derjenigen der flüssigen Luft (— 190°) bestimmt. Diese Temperaturen wurden mit Hilfe des Wasserstoffthermometers festgestellt und dadurch eine Temperaturbestimmung aus der Änderung des Leitungswiderstandes des Platins ermöglicht. — Ein Vergleich des Wasserstoffthermometers mit dem Stickstoffthermometer ergab, dass letzteres bei — 190° um 0·5° ± 0·06° tiefer zeigt als das Wasserstoffthermometer. — Es wurde darauf der Platinwiderstand zwischen 300° und 500° gemessen. Eine Interpolationsformel, welche für dieses Temperaturintervall für jeden beobachteten Widerstand die zugehörige Temperatur zu berechnen gestattet, ist auch noch anwendbar bis — 78°, sie giebt aber bei — 190° einen Temperaturfehler von 2°; andererseits giebt die Extrapolation mit Hilfe einer Formel, die aus Messungen bei 0, — 78, — 190° hergeleitet ist, bei + 100° einen Fehler von über 2°. — Mit Hilfe dieser elektrischen Temperaturbestimmung wurde der Siedepunkt des Sauerstoffs bei 760 mm Druck zu — 182·7° gefunden. — Endlich ist noch die Herstellung und Handhabung von Thermometern beschrieben, die mit Petroläther gefüllt sind, der auch bei der Temperatur der flüssigen Luft noch flüssig bleibt.

Osc. Knoblauch.

---

91. Über den photoelektrischen Effekt in der Nähe des Funkenpotentiales und Anwendung des photoelektrischen Stromes zur Photometrie der ultravioletten Strahlen von H. Kreusler (Ann. d. Physik (4) **6**, 398—411 und 412—423. 1901. — Auszug a. d. Berl. Inaug.-Dissertation). Der Verf. untersucht den photoelektrischen Strom zwischen zwei Elektroden bei verschiedener Grösse der zwischen ihnen herrschenden Potentialdifferenz. Die Ladung der Kathode geschah durch eine Influenzmaschine, während die Anode durch einen sehr grossen Widerstand mit der Erde in Verbindung stand. Der bei der Belichtung von der Kathode zur Anode fliessende photoelektrische Strom erzeugte an den Enden des Widerstandes eine Potentialdifferenz, deren Betrag mit einem Thomsonschen Elektrometer gemessen wurde. — Die Belichtung geschah durch Kondensatorfunken zwischen Aluminiumelektroden.

Untersucht wurden *Zn*, *Fe*, *Cu*, *Ag*, *Pt*, *Al*, amalgamiertes *Cu* und berusstes *Al*. Mit Ausnahme des *Ag* zeigten alle Metalle ein schnelles Nachlassen der lichtelektrischen Empfindlichkeit bei längerer Belichtung. Die Intensität des photoelektrischen Stromes wächst anfangs dem Kathodenpotential annähernd proportional, dann bei einer gewissen Annäherung an das Funkenpotential rascher wie dieses und erreicht schliesslich enorm grosse Werte. Aus letzterem Umstande erklärt es sich, dass H. Hertz bei seiner Untersuchung über die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf die Funkenentladung keine Abhängigkeit derselben von dem Material der Elektroden wahrnehmen konnte.

Die grosse Intensität des lichtelektrischen Effekts in der Nähe des Funkenpotentiales wurde vom Verf. zur Photometrie der ultravioletten Strahlen benutzt. Die dabei verwandte photoelektrische Zelle besass Platinelektroden und war mit Wasserstoff gefüllt (200 *Hg*-Druck). Mit Hilfe derselben wurde die ultraviolette Absorption bestimmt für atmosphärische Luft, Kohlendioxyd, Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxyd und Wasser. *Osc. Knoblauch.*

---

92. Die Überführungszahl in sehr verdünnten Lösungen von B. D. Steele und R. B. Denison (Trans. Chem. Soc. **81**, 456—469. 1902). In Lösungen zweiwertiger Salze, wie $CaCl_2$, ist das Kohlrauschsche Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung scheinbar ungültig, da die Veränderlichkeit der Überführungszahl des Anions mit der Konzentration im angeführten Salze zwischen 0·01- und 5·0-norm. von 0·58—0·74 variiert, woraus unter der Annahme konstanter Beweglichkeit v des Cl' für das Ca'' in der verdünnten Lösung die Beweglichkeit $u = 0{\cdot}723\ v$, in der konzentrierten $u = 0{\cdot}350\ v$ zu folgern wäre. Wie in der Abhandlung von Steele in diesem Heft S. 728 gezeigt ist, muss diese scheinbare Inkonstanz der Ionenbeweglichkeit mit Hittorf der Bildung selbstkomplexer Ionen, in diesem Falle solcher Anionen zugeschrieben werden, und es müssten die Überführungszahlen z. B. des Ca'' aus seinen verschiedenen Salzen die gleiche Beweglichkeit für das Kation ergeben, wenn diese Salze in so verdünnten Lösungen untersucht werden, dass die Komplexionenbildung zu vernachlässigen ist.

Die Schwierigkeiten bei der Untersuchung so verdünnter Lösungen sind auf verschiedenem Wege von Jahn[1]) und von Noyes[2]) in Angriff genommen worden, jedoch stehen bei dem einzigen von beiden Autoren untersuchten Salze $BaCl_2$ die

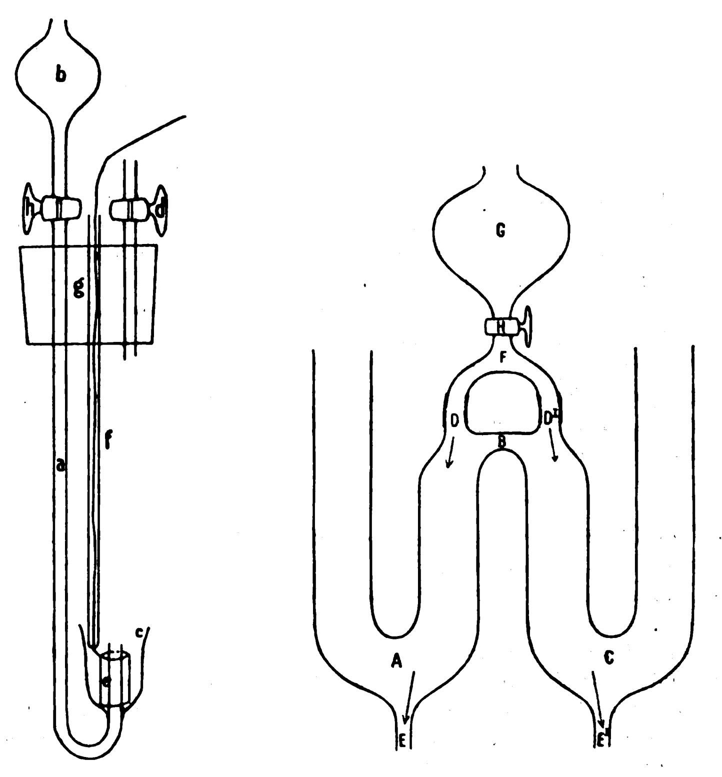
[1]) Diese Zeitschr. **37**, 674 (1901). [2]) Diese Zeitschr. **36**, 63 (1901).

gefundenen Zahlen nicht in solcher Übereinstimmung, wie die Kleinheit der Versuchsfehler es verlangt, es fand nämlich:

Noyes für $n/50$ $BaCl_2$ $100\,p = 55{\cdot}69$; $55{\cdot}81$; $55{\cdot}84$; Mittel: $55{\cdot}78$
Jahn für $n/60$ $BaCl_2$ $100\,p = 54{\cdot}2$; $54{\cdot}4$; $54{\cdot}3$; Mittel: $54{\cdot}3$.

Die Verff. sind geneigt, die Noyesschen Zahlen als die sichereren zu betrachten, da sie konstatieren konnten, dass in dem Noyesschen Apparat selbst nach 36stündigem Betrieb absolut keine Konzentrationsänderung der Mittelportion auftritt.

Die Versuche der Verff., welche im Anschluss an die citierte Arbeit Steeles im Breslauer Laboratorium angestellt sind, wurden in einem Apparat nebenstehender Form ausgeführt. Die Bildung der schnellwandernden $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen,



deren Überführung in die Mittelportion zu vermeiden wesentlich ist, wird durch Zuleiten neutralisierender Alkali-, resp. Säurelösung aus *b* durch *a* in *c* um die Elektrode *e* verhindert, und das Vordringen der Konzentrationsänderungen an den Elektrodenpartien in die Mittelportion durch zeitweises Abzapfen dieser Elektrodenpartien aus *E* und *E'* und Erneuerung durch ursprüngliche Lösung von der Mittelzone her durch *G*, *H*, *F*, *D* und *D'* vermieden. Die abgezapften Teile werden zur Analyse gesammelt, und die Kathodenpartie wird analysiert. Anstatt der periodischen Abzapfungen und Erneuerungen wurde in den späteren Versuchen mit bestem Erfolge ein kontinuierlicher Strom von ursprünglicher Lösung von der Mitte her eingeleitet und an den in der Nähe der Elektroden gelegenen beiden

n	Lösung von der Kathode				Silberniederschlag im Voltameter	Mittelportion			Kation-überführungszahl	Mittel
	Gewicht der Lösung	Salzgehalt vorher	Salzgehalt nachher	Salztransport		Gewicht der Lösung	Salzgehalt vorher	Salzgehalt nachher		
Calciumsulfat, $CaSO_4$.										
0·0047	2307·67	0·7377	0·8159	0·0782	0·2854	—	—	—	0·435	
0 0047	1664·75	0·5323	0·6163	0·0841	0·2925	246·52	0·0782	0·0785	0·456	
0·00448	2505·52	0·7639	0·9069	0·1430	0·5298	—	—	—	0·429	
0·00423	1994·64	0·5739	0·6859	0·1120	0·3920	203·28	0·0584	0·0566	0·448	
0·00423	2467·33	0·7138	0·7995	0·0857	0·3182	193·19	0·0547	0·0555	0·448	
0·00455	2458·60	0·7625	0·8572	0·0947	0·3502	231·05	0·0716	0·0712	0·430	0·441
Calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2$.										
0·00485	2799·22	0·9218	1·0657	0·1439	0·5023	234·31	0·0772	0·0789	0·455	
0·00435	2655·16	0·7853	0·8883	0·1030	0·3693	227·72	0·0677	0·0683	0·448	
0·00491	2676·74	0·8932	1·0205	0·1273	0·4517	222·09	0·0741	0·0744	0·448	0·450
Calciumchlorid, $CaCl_2$.										
0·00529	2279·24	0·8211	0·9408	0·1197	0·4402	231·24	0·0831	0·0835	0·432	
0·00421	2370·44	0·6783	0·7991	0·1209	0·4316	224·61	0·0643	0·0641	0·445	
0·00419	2470·39	0·7029	0·8226	0·1197	0·4342	228·94	0·0652	0·0660	0·438	0·438
Kaliumchlorid, KCl.										
0·0025	3084·0	0·83320	0·70859	0·12461	0·2452	168·61	0·04502	0·04553	0·491	
0·0025	2392·0	0·64625	0·48554	0·16071	0·3161	178·6	0·04768	0·04825	0·492	
0·0046	2541·3	1·26030	1·00689	0·25341	0·5019	183·27	0·09089	0·09080	0·495	
0·0037	2398·9	0·96748	0·81809	0·14939	0·2984	170·50	0·06876	0·06880	0·499	
0·0034	3157·9	1·15263	0·98489	0·16774	0·3342	173·13	0·06318	0·06353	0·498	
0·0041	2737·4	1·20884	1·03865	0·17019	0·3377	174·3	0·07697	0·07708	0·496	
0·0036	2229·5	0·85315	0·67477	0·17838	0·3522	—	—	—	0·494	
0·0036	3164·0	1·21075	0·98475	0·22600	0·4473	214 2	0·08213	0·08197	0·495	
0·0027	2915·5	0·85162	0·70021	0·15141	0·3009	206·0	0·06017	0·06067	0·497	0·495

tiefsten Teilen durch Kapillaren mit geeigneter Geschwindigkeit heraustreten gelassen.

Die untersuchten Konzentrationen lagen zwischen 0·00529- und 0·0025-norm.; tiefer zu gehen, verbot lediglich die Schwierigkeit der Beschaffung genügender Quantitäten ausreichend guten Wassers. Die Dauer eines Versuches schwankte je nach der angewandten Spannung (60—180 Volt) zwischen 7 und 36 Stunden Wegen der analytischen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Die vorstehende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse.

Für die Zuverlässigkeit der Methode sprechen die Zahlen für KCl, die mit den bisher besten vollkommen übereinstimmen, auch der Wert für 0·004-norm. $CaCl_2$ steht in bestem Einklang mit folgenden Daten für die Kationenüberführungszahlen $1-p$ anderer Beobachter:

$CaCl_2$									
$n =$	10	5	2	1	0·2	0·05	0·02	0·01	0·004
$1-p =$	0·21	0·263	0·30	0·314	0·34	0·39	0·41	0·42	0·438

Aus den Leitfähigkeitswerten Λ_∞ von Kohlrausch für unendliche Verdünnung lässt sich mit den gefundenen Überführungszahlen folgende Tabelle für die spezifischen Ionengeschwindigkeiten berechnen:

	Λ_∞	$1-p$	u	v
$CaSO_4$	122·0	0·441	$^1/_2\,Ca = 53·8$	$^1/_2\,SO_4 = 68·2$
$Ca(NO_3)_2$	115·5	0·450	$^1/_2\,Ca = 52·0$	$NO_3 = 63·5$
$CaCl_2$	118·7	0·438	$^1/_2\,Ca = 52·0$	$Cl = 66·7$
KCl	131·5	0·495	$K = 65·1$	$Cl = 66·4$
K_2SO_4	135·5	0·496[1]	$K = 67·2$	$^1/_2\,SO_4 = 68·3$

In vorzüglicher Übereinstimmung ergiebt sich also die Beweglichkeit des Cl' in KCl und $CaCl_2$, sowie die des $Ca^{··}$ in $CaCl_2$ und $Ca(NO_3)_2$, ebenso die des SO_4'' in $CaSO_4$ und K_2SO_4, dagegen findet sich sowohl $K^·$ wie $Ca^{··}$ aus den Sulfaten, und zwar prozentisch um gleichviel, höher als aus den Chloriden, was höchstwahrscheinlich auf eine merkliche Hydrolyse der Sulfate wegen der Schwäche der Schwefelsäure zurückzuführen ist.

Es hat sich also gezeigt, dass auch in den Lösungen der Ca-Salze, sofern sie nur in einfacher Weise dissociiert sind, gleichen Ionen gleiche und dieselbe Beweglichkeit zukommt, wie in 1×1-wertigen Salzen, und dass nur die Komplexbildung in konzentrierteren Lösungen die bisherigen scheinbaren Abweichungen vom Kohlrauschschen Gesetz bedingen. Es ist hiernach kaum zweifelhaft, dass dies Ergebnis auf sämtliche mehrwertigen Salze zu verallgemeinern ist, und somit das Kohlrauschsche Gesetz allgemeine Gültigkeit besitzt. *R. Abegg.*

---

93. Beitrag zur Kenntnis einiger anorganischer Säuren von A. Miolati und E. Mascetti (Gazz. chim. ital. 1901, I. 93—138). Die Verff. untersuchen, wie die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen einiger anorganischer Säuren durch allmählichen Zusatz von titrierten Alkalilösungen (Natronlauge oder Ammoniak) geändert wird. Es wird eine graphische Darstellung benutzt, wobei als Abscissen die spezifischen Leitfähigkeiten, als Ordinaten die zugefügten Mengen von Alkali wiedergegeben sind. Ist die Säure eine starke (und also etwa so weit dissociiert

[1]) Noyes, l. c.

wie ihre Salze), so entspricht der Neutralisationspunkt einem Minimum des Leitvermögens wegen des Verschwindens der sehr schnell wandernden Wasserstoff- und Hydroxylionen. Ist dagegen die Säure schwach, so leiten, wie bekannt, ihre Lösungen viel schlechter als die ihrer Salze, und man findet kein Minimum mehr, sondern nur eine Änderung in der Richtung der Kurve.

Hier werden zumeist zwei- und dreiwertige Säuren studiert. Sind beide Wasserstoffionen stark dissociiert, so findet man den Minimumpunkt bei der vollständigen Neutralisation. Dies findet nach Whitney (Diese Zeitschr. **20**, 45) bei Schwefelsäure, nach den Verff. bei Selensäure statt. Wenn dagegen, wie es öfters der Fall ist, nur das erste Wasserstoffatom stark, die weiteren nur schwach ionisiert sind, so entsprechen der Neutralisation des ersten ein Minimumpunkt, der der weiteren mehr oder weniger ausgeprägte Knicke. Dies thun schweflige Säure, selenige Säure, Chromsäure. Arsen- und phosphorige Säure bieten einen Minimumpunkt bei dem Neutralisationspunkte des ersten, einen Knick bei dem des zweiten Wasserstoffatoms; der dritte bleibt indifferent. Tellursäure verhält sich wie eine sehr schwache Säure (etwa wie Schwefelwasserstoff oder Blausäure); man findet nur einen Knick beim Verhältnis $TeO_3 : NaOH$. Aus der Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32}$ leiten die Verff. den Schluss ab, dass diese Ditellurate die doppelte Formel besitzen. Auch bei der arsenigen Säure und Borsäure scheinen nur Metaarsenite und Metaborate sich zu bilden.

Endlich werden Jod- und Überjodsäure unter einander verglichen. Während Jodsäure natürlich als einwertig sich zeigt, erweist sich die Überjodsäure mit Natron, bezw. Ammoniak als eine zwei-, bezw. dreiwertige Säure, was mit den Angaben von Walden und Thomsen übereinstimmt. *G. Bruni.*

---

94. Über das Hydrat des Sulfurylchlorids und seine unveränderte Löslichkeit in Wasser von G. Carrara (Gazz. chim. ital. 1901, I, 450). A. v. Baeyer und Villiger haben unlängst die Existenz eines krystallinischen Hydrates des Sulfurylchlorids entdeckt; in ihrer Abhandlung zeigen sie sich überrascht, dass Carrara und Zoppellari bei ihren Untersuchungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Sulfurylchlorids in Wasser (Diese Zeitschr. **17**, 557) die Bildung dieser Verbindung, und selbst wie Sulfurylchlorid sich anfangs unverändert in Wasser löst, nicht beobachteten. Verf. bemerkt nun, dass bei der Temperatur, bei welcher er und Z. arbeiteten (+ 10° bis + 30°), auch nach den Angaben von Baeyer und Villiger das Hydrat schon zersetzt ist. Die angebliche unveränderte Löslichkeit des Chlorids in Wasser ist eine blosse Vermutung von Baeyer und Villiger, die sich durch keinen Beweis unterstützen lässt. Aus der Thatsache, dass Acidität und elektrisches Leitvermögen sowohl nach ein paar Minuten als nach mehrtägigem Stehen identisch sind, geht dagegen unzweifelhaft hervor, dass obige Behauptung irrig ist. *G. Bruni.*

---

95. Über die basische Energie des Silberoxyds in wässeriger Lösung von M. G. Levi (Gazz. chim. ital. 1901, II, 1). Der Verf. misst zunächst die Löslichkeit des Silberoxyds in Wasser und findet, abweichend von einigen alten Angaben von Bineau, dass bei 25° sich 1 Teil Ag_2O in ca. 15360 Teilen Wasser löst. Diese Lösung besitzt eine schwach alkalische Reaktion, und man darf in

derselben die Existenz von $AgOH$ annehmen. Messungen des elektrischen Leitvermögens geben folgendes Resultat:

V	μ	α	k
1783 Liter	88·79	0·387	0·000130
3566	103·77	0·453	0·000105
7132	126·94	0·554	0·000097
14264	165·46	0·722	0·000130

$\mu_\infty = U_{Ag} + V_H = 229{\cdot}1$ **Mittelwert: 0·000115**

Silberhydrat ist also eine ziemlich schwache Basis, etwa von der Stärke des Trimethylamins. *G. Bruni.*

---

96. Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel in der Kryoskopie von G. Oddo (Gazz. chim. ital. 1901, II, 138—145). Phosphoroxychlorid erstarrt bei —1·78° und eignet sich als kryoskopisches Lösungsmittel. Unter Verwendung von CCl_4, Toluol, S_2Cl_2 und Brom als gelöste Substanzen wird die molekulare Gefrierpunktserniedrigung gleich 69 gefunden. Bei Lösungen von einigen organischen und anorganischen Salzen (Anilin- und Pyridinchlorhydrat, Eisen-, Platin- und Goldchlorid) werden aus Gefrierpunktserniedrigungen Molekulargewichte abgeleitet, die (überhaupt bei geringen Konzentrationen) kleiner sind als die normalen. Aus dieser Thatsache zieht Verf. den Schluss, dass dieselben in $POCl_3$ elektrolytisch dissociiert sind. Daten, betreffend die elektrolytische Leitfähigkeit solcher Lösungen werden nicht angegeben. *G. Bruni.*

---

97. Über die beiden Jodmonochloride von G. Oddo (Gazz. chim. ital. 1901, II, 146—151). Aus Versuchen von Stortenbeeker (Diese Zeitschr. **3**, 11) ist bekannt, dass ausser dem gewöhnlichen α-Jodchlorid (Schmelzp. 27·2°) noch eine zweite labile β-Modifikation (Schmelzp. 13·9°) existiert. Um zu entscheiden, ob diese Verschiedenheit aus Polymorphie, Polymerie oder Isomerie herrührt, werden Molekulargewichtsbestimmungen in Phosphoroxychloridlösungen (vergl. obiges Ref.) gemacht. Die α-Modifikation giebt einfaches Molekulargewicht; für die β-Verbindung führten die Versuche nicht zum Ziel wegen ihrer allzu schnellen Umwandlung in die α-Form. Da aber diese labile Modifikation tiefer schmilzt als die andere, hält Verf. für sehr wahrscheinlich, dass auch diese monomolekular sei. *G. Bruni.*

---

98. Über das Jodtrichlorid von G. Oddo (Gazz. chim. ital. 1901, II, 151—158). Um die Beschaffenheit dieser Substanz näher kennen zu lernen, bestimmt Verf. ihr Molekulargewicht in $POCl_3$-Lösung und findet 134—173 statt des theoretischen Wertes $JCl_3 = 233{\cdot}2$. Der Stoff ist also teilweise dissociiert. Da Chlor in dem Lösungsmittel kaum löslich ist, und doch aus diesen Lösungen sich gar nicht entwickelt, glaubt der Verf. den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Dissociation nicht nach dem Schema $JCl_3 \rightarrow JCl + Cl_2$ verläuft, sondern eine elektrolytische ist, und zwar in die Ionen $(Cl_2J^{\cdot})$ und Cl'. Eine Analogie findet er in dem oben besprochenen Verhalten von $FeCl_3$, $AuCl_3$, $PtCl_4$ in demselben Lösungsmittel. Ferner sind Verbindungen wie $KCl.JCl_3$, $NaCl.JCl_3$ u. s. w. bekannt, die den Chloraurаten und Chlorplatinaten ganz analog sind.

Jodtrichlorid dürfte also eine ähnliche Konstitution wie die organischen Jodoniumderivate besitzen:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!G\,|\,Cl; \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!J\,|\,Cl; \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!J\,|\,Cl.$$

G. Bruni.

---

99. Über Schwefelsäureanhydrid und Dischwefelsäureanhydrid von G. Oddo (Gazz. chim. ital. 1901, II, 158—170). Von dem Schwefelsäureanhydrid sind zwei Modifikationen bekannt; die eine ist krystallinisch, schmilzt bei 13·8° und siedet zwischen 40 und 50°; die andere ist faserig und ohne Zersetzung weder schmelzbar, noch destillierbar. Über die Ursache der Verschiedenheit sind die Meinungen geteilt. Verf. löst die beiden Formen in $POCl_3$ und bestimmt die entsprechenden Gefrierpunktserniedrigungen. Er findet für die erste Form das einfache, für die zweite das doppelte Molekulargewicht. Die letztere ist also ein bimolekulares Polymeres (zu denselben Resultaten gelangte gleichzeitig und unabhängig R. Schenck, Liebigs Ann. **316**, 1—17; **39**, 712, auf ganz anderem Wege. Ref.). Beide Formen zeigen auch merkliche Unterschiede in ihren chemischen Eigenschaften. Z. B. Schwefelsäureanhydrid löst sich ausserordentlich leicht in Schwefelsäure; die polymere Form dagegen nur sehr langsam. Ganz trockenes Schwefelsäureanhydrid reagiert weder mit Metallen, noch mit Metalloxyden. *G. Bruni.*

---

100. Über die gegenseitige Beeinflussung zweier katalytischer Reaktionen, die in demselben Mittel verlaufen, von A. Coppadoro (Gazz. chim. ital. 1901, I, 425—450). Verf. legt sich die Frage vor, ob zwei katalytische Reaktionen, die in demselben Lösungsmittel verlaufen, sich gegenseitig beeinflussen oder nicht. Als Beispiele werden die Spaltung des Methylacetats und die Inversion des Zuckers durch Salzsäure gewählt. Die Versuche werden in folgender Weise ausgeführt Zuerst werden die Geschwindigkeiten der Spaltung bestimmter Mengen des Esters und jene bestimmter Mengen Rohrzuckers, jede für sich, gemessen; dann beide Lösungen gemischt und die Geschwindigkeiten beider Reaktionen bestimmt. Natürlich werden in sämtlichen Versuchsreihen die Lösungen immer auf dasselbe Volum verdünnt. Aus zahlreichen Versuchen geht das Resultat hervor, dass die Zuckerinversion verlangsamt, die Esterspaltung dagegen durch die andere Reaktion beschleunigt wird. Die Ursache davon wird in dem Umstande gefunden, dass durch Vorhandensein des Zuckers das Volum des Wassers vermindert wird. Man kann jetzt eine Korrektion einführen derart, dass man die Wassermenge konstant lässt und Zucker in fester Form einträgt. So erhält man folgende Resultate:

Katalyse: 1 ccm Methylacetat mit 10 ccm $HCl\frac{N}{5}$, auf 25 ccm verdünnt:

ohne Zucker	konstant $x\,10^4 = 9{\cdot}13$	(Mittelwert)
mit 4 g Zucker	„ $x\,10^4 = 9{\cdot}18$	„

Katalyse: 2 ccm Ester unter sonst gleichen Bedingungen:

ohne Zucker	konstant $x\,10^4 = 9{\cdot}85$	(Mittelwert)
mit 4 g Zucker	„ $x\,10^4 = 9{\cdot}83$	„

Unter Verwendung von invertiertem Zucker erhält man identische Resultate. Man darf also schliessen, dass zwei katalytische Reaktionen sich gegenseitig nicht beeinflussen (vergl. E. Cohen, Diese Zeitschr. **23**, 442 und **37**, 69.) *G. Bruni.*

101. Studien über die Säuren des Phosphors. I. Hydratationsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure von C. Montemartini und M. Egidi (Gazz. chim. ital. 1901, I, 394—400). Wie allgemein bekannt, gehen Lösungen von Metaphosphorsäure in solche von Orthophosphorsäure über, was von einer Steigerung der Acidität begleitet ist. Bezeichnet man mit a die Menge Natron, die durch 1 ccm der Säurelösung nach einer gewissen Zeit neutralisiert wird, mit x, bezw. y den Anteil, den hiervon Meta-, bezw. Orthophosphorsäure nehmen, und nennt man b die Menge Natron, die nach vollständiger Umwandlung neutralisiert wird, so bekommt man folgende Gleichungen: $x + y = a$; $3x + y = b$, aus welchen $x = \frac{b-a}{2}$. Es wurden vier Reihen von Versuchen mit Lösungen von wachsender Konzentration angestellt. Die Geschwindigkeitskonstante wird durch die Formel: $-\log c = kt + \log c_0$ berechnet, wo c_0 und c die ursprüngliche Konzentration und die angegebenen Zeitpunkte. Die Versuche werden bis auf die Dauer von 315—338 Stunden fortgeführt. Die erhaltenen Werte von K bleiben bei jeder Versuchsreihe ziemlich gut konstant, mit Ausnahme der ersten Beobachtungen; sie wachsen dagegen stark mit steigender Konzentration. Die numerischen Resultate können in folgende Tabelle zusammengefasst werden:

	b	K
I	0·00343	0·00139 (Mittelwert)
II	0·00707	0·00164 „
III	0·02596	0·00279 „
IV	0·04896	0·00345 „

Verdünnte Metaphosphorsäurelösungen können also länger aufbewahrt werden als konzentriertere. Die Verff. sehen die Ursache davon in einer katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen. *G. Bruni.*

---

102. Ein Isomeriefall bei Hydroxylharnstoffen von L. Francesconi und A. Parrozzani (Gazz. chim. ital. 1901, II, 334—347). Hydroxylharnstoff (Schmelzp. 140°) wird dargestellt aus Hydroxylaminsalzen und Kaliumcyanat; als erstes Produkt dieser Reaktion wird ein Stoff identischer Zusammensetzung erhalten (Schmelzp. 72°), der jedoch aus verschiedenen Gründen nicht als Hydroxylamincyanat angesehen werden darf. Beide zeigen in wässeriger Lösung einfaches Molekulargewicht. Um diese Isomerie zu erklären, werden von den Verff. folgende Formeln vorgeschlagen:

$$\begin{array}{l} HO.C.NH_2 \\ \quad\| \\ \;N.OH \end{array} \text{ (Isohydroxylharnstoff) und } \begin{array}{l} HO.C.NH_2 \\ \quad\| \\ HO.N \end{array} \text{ (Hydroxylharnstoff).}$$

Es würde sich also um eine Stereoisomerie des Stickstoffs wie bei Oximen handeln. Die zweite Form kann sich leicht in die tautomere Struktur $O = C\begin{smallmatrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$ eines wirklichen Hydroxylharnstoffs umwandeln. *G. Bruni.*

---

103. Über Reaktionsgeschwindigkeit in organischen Lösungsmitteln. Die Spaltung der Chlor- und Bromessigsäure durch verschiedene Basen in Lösungen verschiedener Alkohole von A. Schweinberger (Gazz. chim. ital. 1901,

II, 321—334). Die Geschwindigkeit der Esterverseifung in alkoholischen Lösungsmitteln wurde bereits von Gennari (Diese Zeitschr. **19**, 436) untersucht und mit der Geschwindigkeit in wässeriger Lösung verglichen. Gennari fand damals das unerwartete Resultat, dass die Reaktion in Äthylalkohol rascher als in Methylalkohol verläuft, und dass in letzterem die Reaktion sogar nach wenigen Augenblicken aufhört. Dies war um so schwieriger zu erklären, als Methylalkohol viel stärker ionisierend wirkt als Äthylalkohol. Der Verf. sucht nun mit der obigen vergleichbare Reaktionen zu studieren. Als solche eignet sich die von van't Hoff entdeckte Spaltung der Chloracetate durch Natron in Glykolate und $NaCl$: $CH_2Cl.CO_2Na + NaOH = CH_2OH.CO_2Na + NaCl$. Verf. untersucht jedoch (da $NaCl$ in Alkoholen unlöslich ist) die Zersetzung des Na-Bromacetats mit verschiedenen Basen in wässeriger, methyl-, äthyl- und propylalkoholischer Lösung. Die Werte von k werden mit der von van't Hoff gegebenen Formel $k = \frac{1}{(t_n - t_2)C_2}\left(\frac{T_2 - T_n}{T_n}\right)$ berechnet. Die Resultate sind hier zusammengefasst.

	Basen					
Lösungsmittel	Natron	Kali	Kalium-Methylat	Kalium-Äthylat	Kalium-Propylat	Ammoniak
Wasser	0·082	0·098	—	—	—	0·23
Methylalkohol	0·054	0·0596	0·059	0·054	0·039	0·0326
Äthylalkohol	0·075	0·070	0·032	0·037	0·055	0·075
Propylalkohol	—	—	0·17	—	—	—

Wie man sieht, hat Methylalkohol auch hier ein unregelmässiges Verhalten, indem er bald schneller, bald langsamer einwirkt als Äthylalkohol. *G. Bruni.*

---

104. Ätherifikation mittels anorganischer Salze von G. Oddo (Gazz. chim. ital. 1901, I, 285—375). Die sehr umfangreiche Arbeit beschreibt eingehende Untersuchungen über die Einwirkung anorganischer Salze auf die Ätherifikation der aliphatischen primären Grenzalkohole, die bisher wenig studiert worden war. Die Versuche werden in der Weise ausgeführt, dass die Alkohole mit 10—100 Gewichtsprozenten der verschiedenen Salze gemischt und die Gemische in zugeschmolzenen Rohren (oder für hochsiedende Alkohole am Rückflusskühler) bei ca. 200° während einer Zeit von 4—48 Stunden erhitzt werden. Untersucht werden folgende Alkohole: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, Heptyl-, Oktyl-, Cetyl-, Benzyl-, Cuminylalkohol. Die Resultate sind vom Verf. in folgenden Sätzen ausgesprochen: 1. Die Fähigkeit der Alkohole zur Ätherbildung wächst mit steigender Molekulargrösse. 2. Der Verlauf der Reaktion wird durch die Anwesenheit von Seitenketten neben dem Hydroxyl beeinflusst.

Was die Wirkung der verschiedenen Salze anbetrifft, so findet Verf. folgendes: Sämtliche anorganische Oxyde, Hydroxyde mit basischem Charakter, ferner sämtliche Karbonate sind ganz unwirksam. Sb_2O_3 und As_2O_3 wirken sehr langsam, P_2O_5 (auch in Spuren) sehr rasch ätherifizierend. Sämtliche Salze der Alkalien und Erdalkalien (Mg ausgenommen) sind ebenfalls ganz inaktiv. Es üben dagegen eine Wirkung aus die Salze der Schwermetalle und des Magnesiums mit starkem Säureradikal, und insbesondere diejenigen, welche eine Neigung besitzen, basische Salze zu bilden. (Die Wirksamkeit der Salze ist daher um so stärker, je grösser

ihre Neigung zur hydrolytischen Spaltung ist. Anm. d. Ref.) So wird beispielsweise die Ätherbildung von $MgCl_2$ sehr langsam gefördert; etwas mehr, aber immerhin schwach, wirken $CdCl_2$, $HgCl$, $HgCl_2$, $CoCl_2$; wirksamer sind $CuCl_2$, $AlCl_3$, $SbCl_3$, S_2Cl_2; am wirksamsten $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $SnCl_4$, $FeCl_3$. Der Mechanismus der Reaktion wird vom Verf. durch die intermediäre Bildung von Halogenalkylen erklärt.

G. Bruni.

---

105. Vorlesungsversuche über den Grundsatz der Erhaltung des Stoffes von R. Salvadori (Gazz. chim. ital. 1901, I, 400 und 474). Der Verf. schlägt einige Vorlesungsversuche vor als Ersatz für diejenigen, die von Ostwald (Grundlinien der anorg. Chemie) gegeben sind, um das Prinzip der Erhaltung des Gewichts zu beweisen. Nach der Meinung des Verf. wirken die letzteren nicht ganz überzeugend auf die Zuhörer. 1. Ein Stück Phosphor wird in ein unten geschlossenes Glasrohr eingetragen und dies auch oben zugeschmolzen. Man erhitzt den Phosphor und lässt ihn brennen, nach Erkaltung wägt man und zeigt, dass das Gewicht gleich geblieben ist; jetzt zerbricht man die Spitze des Rohres unter Quecksilber, und dies geht in das Rohr hinein, als ob etwas verschwunden wäre. 2. Man bringt in ein Rohr wie oben Kupferpulver und eine kleine Eprouvette, die mit Salpetersäure gefüllt ist, nach der Wägung mischt man das alles und lässt erkalten. Jetzt wägt man wieder, dann öffnet man die Spitze und zeigt, dass eine grosse Menge roter Dämpfe herauskommt. 3. In ein *V*-förmiges Rohr bringt man in den einen Schenkel flüssiges *Na*-Amalgam (etwa 1 prozentig), in den anderen eine gesättigte Lösung von NH_4Cl. Man mischt, und das Rohr füllt sich ganz mit dem voluminösen Ammoniumamalgam. Das Gewicht ist nach dem Versuche dasselbe wie vorher.

G. Bruni.

Bücherschau.

Elementi scientifici di Chimica analitica di W. Ostwald tradotto dal tedesco da A. Bolis. 234 S. Milano, U. Hoepli 1901. Preis Lire 2.50.

Die neuesten Theorien der physikalischen Chemie fanden in Italien schon von Anfang an lebhafte Beachtung und völlige Anerkennung, viel früher z. B. als in anderen Nachbarländern. Die fundamentalen Werke von Ostwald, Nernst u. s. w. wurden jedoch bisher nur in deutschem Texte oder in französischer Übertragung gelesen. Erfreulicherweise fangen jetzt auch italienische Übersetzungen zu erscheinen an, was für Gewinnung noch weiterer Kreise wirken wird. Hier liegt eine Übersetzung der Ostwaldschen „analytischen Chemie" vor. Die Übersetzung ist im allgemeinen als korrekt und klar zu bezeichnen, in sprachlicher Hinsicht lässt sie jedoch etwas zu wünschen übrig; selbst der Titel ist gar nicht glücklich wiedergegeben. Auch viele Druckfehler wirken störend.

G. Bruni.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

